ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 MAI 1930.

PRÉSIDENCE DE M. Léon LECORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Vous avez tous appris que notre célèbre Correspondant **Fridtjof Nansen** venait de mourir à Oslo dans sa 69e année.

Héritier de l'esprit aventureux des Normands de jadis, il avait effectué un voyage au Spitzberg, puis, en 1888, s'était attaqué au problème du Groenland, région immense, presque inconnue, au sujet de laquelle couraient maintes légendes. Le mot *Groenland* signifie terre verdoyante, et il n'en fallait pas davantage pour faire imaginer là une sorte de paradis terrestre. Nansen aborda le Groenland par sa côte orientale, complètement déserte, que défend une vaste banquise. Ses cinq compagnons et lui, montés sur deux canots, réussirent à traverser cette banquise, derrière laquelle s'étend un chenal d'eau courant vers le Sud. On était alors en juillet, époque déjà bien tardive. Cela n'empêcha pas les hardis explorateurs, chaussés de skis, de se mettre en route, en tirant leurs cinq traîneaux avec 500kg de provisions. Ils risquaient à chaque instant de tomber dans de profondes crevasses. La nuit, ils subissaient parfois des froids de 45°, tandis que le jour, par les temps clairs, le thermomètre marquait plus de 30°. Le 3 octobre, ils parvinrent enfin à la côte occidentale après avoir franchi un faîte de 2720m, sans avoir aperçu autre chose qu'un désert glacé. Cette côte étant habitée, ils trouvèrent sans trop de peine les moyens de se faire rapatrier. Leur mémorable expédition avait coûté en tout 7000fr.

Quelques années plus tard, Nansen, avec un bateau, le *Fram*, construit d'après ses indications et capable de résister à la poussée des glaces, partait à la conquête du Pôle Nord. S'il ne put aller jusqu'à ce point alors si mys-

térieux, du moins s'avança-t-il plus loin que ses prédécesseurs, atteignant la latitude de 86°14'. Son absence dura de 1893 à 1896, et un moment vint où tout le monde le croyait perdu. C'est pendant cette période dramatique, le 24 juin 1895, qu'il fut élu Correspondant dans notre section de Géographie et de Navigation.

Il se contenta depuis lors de voyages de moindre envergure; mais il était sur le point d'exécuter avec Bruns une grande croisière sur un dirigeable baptisé le *Nansen-Bruns*.

Nansen n'était pas seulement un explorateur aussi habile que hardi. Docteur en zoologie, créateur de divers instruments océanographiques, auteur de nombreux ouvrages scientifiques, il a pu, en s'appuyant sur sa connaissance approfondie des variations éprouvées par le courant atlantique qui longe la côte norvégienne, prédire 9 mois d'avance les caractéristiques de la production agricole et 11 mois à l'avance celles de la pêche maritime. Son dernier volume, paru en 1928, concerne l'équilibre isostatique de l'écorce terrestre. Notre confrère le D[r] Charcot, qui l'a bien connu, dirait mieux que moi quelle était son obligeance et avec quel profit les explorateurs des régions polaires écoutaient ses conseils.

Nansen contribua à amener la séparation de la Suède et de la Norvège, puis fut, de 1906 à 1908, ministre de Norvège à Londres. Pendant la guerre il dirigea une mission de ravitaillement aux États-Unis. Après la guerre, il s'occupa de rapatrier les prisonniers austro-allemands retenus en Sibérie et de lutter contre la famine désolant la Russie. A partir de 1922, il coopéra activement à l'hébergement des réfugiés de Russie, de Grèce et d'Arménie. Il alla alors visiter ce dernier pays et écrivit un livre pour plaider la cause des malheureux Arméniens. Il reçut en 1923 le prix Nobel de la paix et, quelque temps après, devint représentant de la Norvège à la Société des nations.

Avant-hier, ses concitoyens lui faisaient des obsèques nationales, juste hommage rendu à la mémoire de cet homme qui, suivant l'expression du président du Storting, fut conduit par la Science à l'action et ramené par l'action à la Science.

Nansen laisse un bel exemple d'énergie à la fois morale et physique mise au service d'une vive intelligence et tempérée par des sentiments noblement humanitaires.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Odon de Buen**, professeur à l'Université de Madrid, et à M. **A. Lomnicky**, professeur à l'École Polytechnique de Lwoff, qui assistent à la séance.

CALCUL MÉCANIQUE. — *Sur la machine arithmétique de Pascal.* Note de M. **M. d'Ocagne.**

La machine arithmétique de Pascal, simple machine à additionner et à soustraire permettant d'opérer les multiplications et divisions par répétition, dont plusieurs des premiers exemplaires subsistent au Conservatoire des Arts et Métiers (portant la signature soit de Pascal lui-même, soit de son neveu l'abbé Périer), était depuis longtemps passée à l'état de relique, très vénérable sans doute puisqu'elle constitue l'ancêtre de toutes les machines à calculer, mais relique morte car il y a fort longtemps qu'elle n'était plus en état de fonctionner. Il semblait intéressant de la remettre, si possible, en cet état, sans adjonction, bien entendu, d'aucun organe nouveau, par simple restauration de ceux qu'elle possédait originairement. A mon incitation, cette réfection a été entreprise par M. Malassis, conseiller technique du Conservatoire, non moins habile mécanicien que remarquable érudit en tout ce qui concerne les machines à calculer de tous les types existants, aujourd'hui en si grand nombre. M. Malassis a réussi dans cette tentative au delà de toute espérance et la machine de Pascal a ainsi retrouvé la pleine liberté de son jeu.

Cette opération, en remettant en lumière les moindres détails du mécanisme, a fourni de nouveaux motifs de l'admirer. Le cerveau qui l'a conçu et a su, avec tant d'habileté, en diriger d'aussi près que possible la construction, ainsi que l'ont attesté tous les contemporains et en particulier Tallemant des Réaux, était doué de façon surprenante pour la mécanique pratique. Ce n'est point là l'un des moindres étonnements admiratifs que fait naître en nous l'étude de l'œuvre prodigieuse de Pascal, d'une si extraordinaire variété.

A ce propos, il convient de noter la curieuse particularité que voici : en faisant connaître, en 1841, un nouveau type d'additionneur comportant d'indéniables avantages sous le rapport du moindre encombrement et de la plus grande facilité de manœuvre, le Dr Roth — dont d'ailleurs la bonne foi ne saurait faire de doute — signalait, parmi les améliorations introduites dans son dispositif, le fait que les reporteurs de retenue n'y entraient en jeu qu'avec un léger décalage les uns par rapport aux autres, de telle sorte que s'il fallait par exemple ajouter 1 à 99999, les cinq reporteurs de retenue faisaient, suivant sa propre expression, « un feu de file », alors que, dans les

machines qui avaient précédé la sienne, ils devaient, disait-il, faire « un feu de peloton », d'où effort exagéré à vaincre et chance de détérioration.

Or la réfection si heureusement exécutée par M. Malassis vient de mettre clairement en évidence qu'un tel décalage des reporteurs de retenue se trouvait déjà réalisé dans la machine de Pascal. Sur ce point encore par conséquent, Pascal avait, du premier coup, imaginé le système qui se retrouve dans toutes les machines modernes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation du l-isopulégol en d-citronnellal.* Note (1) de MM. **V. Grignard** et **J. Dœuvre.**

La cyclisation du citronnellal en isopulégol est un phénomène bien connu et facile à obtenir. Mais la transformation inverse ne semble pas avoir été réalisée jusqu'à ce jour. A la vérité, les laboratoires Schimmel (2) ont pu ouvrir le cycle en chauffant, à 210°, l'isopulégol avec de l'éthylate de sodium et de l'alcool, mais ils obtinrent du citronnellol et du méthylcyclohexanol.

Continuant nos recherches sur le citronnellol et le rhodinol, nous avions espéré que la méthode de coupure des alcools tertiaires, découverte par V. Grignard et F. Chambret (3), pourrait s'appliquer à l'isopulégol, bien qu'alcool secondaire, et qu'elle nous conduirait au rhodinal

```
        7CH3                         CH3
         |                            |
         CH                           CH
       /1  \                        /    \
  H2C6      2CH2               H2C        CH2
   |         |        →         |          |
  H2C5      3CH OH             H2C        CH O
       \4  /                        \
        CH                           CH2
         |                            |
  CH3 — C = CH2                CH3 — C = CH2
  10    8    9
```

Nous sommes partis d'un isopulégol industriel (4) provenant de la cyclisation du *d*-citronnellal de l'essence de citronnelle de Java. Purifié par son phtalate acide (5),

(1) Séance du 12 mai 1930.

(2) *Bull. Schimmel*, octobre 1913, p. 91.

(3) *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 299; Chambret, *Thèse de Doctorat* (Lyon, 1925).

(4) Offert par la maison L. Givaudan et Cie de Paris.

(5) Pickard, Lewocck, Yates, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1920, p. 1248.

il présentait les constantes suivantes :

$$Eb_{10} = 88\text{-}89^\circ; \quad d_{\frac{18}{4}} = 0{,}911; \quad n_D^{18} = 1{,}4716; \quad \alpha_D^{17} = -6^\circ 34' \ (1^{dm}).$$

Il était pratiquement exempt de produits aldéhydiques [pas de recoloration du réactif de Grosse-Bohle; le dosage du — CHO, d'après Holltapel ([1]), indique moins de 1 pour 100].

L'ozonisation quantitative ([2]) effectuée sur $1^g,56$, dans l'acide acétique, a donné:

Forme α, HCHO (52) + HCO^2H (43)...............	95 pour 100
Forme β, acétone..	6 pour 100

Il contient donc une faible quantité de pulégol.

La décyclisation a été réalisée sur de la laine de verre, introduite, sur une longueur de 50^{cm}, dans un tube en pyrex, chauffé lui-même dans un four électrique légèrement incliné. L'appareil était disposé pour permettre d'employer le vide. Après quelques essais, nous avons opéré à 500°, sous 25^{mm}, en faisant passer 10^g d'isopulégol à l'heure.

En partant de 30^g, le liquide obtenu, à peine jaunâtre, a donné, au fractionnement

$$Eb_9\ 80\text{-}85^\circ = 3^g; \quad Eb_9\ 85\text{-}86^\circ,5 = 25^g; \quad \text{résidu, } 0^g,5.$$

La fraction principale, dont l'odeur rappelle beaucoup le citronellal, recolore fortement le réactif de Grosse-Bohle; le dosage, d'après Holltapel, indique 72 pour 100 d'aldéhyde. L'ozonisation quantitative (sur $1^g,48$, dans la pyridine) a donné 75 pour 100 d'acétone.

D'après ces deux dosages, sensiblement concordants, il semble bien que l'aldéhyde engendré a la forme β et que nous sommes en présence d'un mélange de citronellal et d'isopulégol. C'est en effet ce que nous avons pu établir.

Pour éliminer toute possibilité d'isomérisation, nous avons d'abord transformé une portion du distillat en semicarbazone (par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, en milieu hydroalcoolique pendant 40 heures, à froid).

Après une série de cristallisations dans l'éther de pétrole (40-50°) additionné, soit d'une trace d'alcool, soit de proportions variables d'éther anhydre, nous avons obtenu la semicarbazone fusible à 83°,5-84°, et ne donnant aucune dépression avec celle du *d*-citronnellal naturel, fusible à 83°,5.

Le dosage d'azote a été excellent (19,9 au lieu de 19,8) et l'ozonisation dans l'acide

---

([1]) *Parf. de Fr.*, 6, 1928, p. 5.

([2]) Grignard et Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 45, 1929, p. 809.

acétique a indiqué 96 pour 100 de forme β [1] (forme α indosable dans les semicarbazones).

Le corps obtenu par la décyclisation de l'isopulégol est donc constitué essentiellement par le citronnellal (forme β, comme nous l'avons déjà démontré antérieurement).

Nous l'avons ensuite isolé par traitement, au voisinage de 0°, avec du bisulfite de soude exempt de SO^2. La combinaison bisulfitique, purifiée, a été décomposée par la soude à 5 pour 100, en présence de glace et d'éther.

Le citronnellal ainsi obtenu possédait les constantes suivantes :

$$Eb_{14} = 92\text{-}93^\circ; \quad d_{\frac{15}{4}} = 0,855; \quad n_D^{15} = 1,4490; \quad \alpha_D^{16} = +10^\circ,32' \ (1^{dm});$$

dosage, d'après Holltapel, 96 pour 100.

L'ozonisation (sur $1^g,75$, dans 10^{cm^3} de pyridine $+ 1^{cm^3}$ H^2O) a donné :

Forme β (acétone)..	96 pour 100
Forme α (HCHO, 1 pour 100 + HCO^2H, 9 pour 100).....	10 pour 100 [2]

Nous avons refait sa semicarbazone et l'avons trouvée identique à celle du produit de décyclisation initial et l'ozonisation a encore donné 96 pour 100 de forme β.

Contrairement à notre attente, nous avons donc transformé par décyclisation le *l*-isopulégol en *d*-citronnellal, ce qui implique une migration de la double liaison, de la position α à la position β. Nous nous sommes demandé à quel moment se produisait cette migration, et si elle ne résultait pas simplement de l'isomérisation du rhodinal engendré par rupture du cycle.

Le rhodinal n'étant pas très facile à préparer, nous avons étudié le phénomène sur le rhodinol, ou plutôt sur le mélange citronnellol-rhodinol, obtenu par isomérisation partielle du citronnellol, comme nous l'avons montré antérieurement.

Nous avons pris un échantillon de *l*-rhodinol (Barbier-Bouveault), préparé en 1929, et titrant alors : forme α, 42 pour 100; forme β, 53 pour 100. Après rectification, il a donné : forme α, 43 pour 100; forme β, 55 pour 100. Il ne s'était donc pas modifié.

Nous l'avons fait passer sur de la laine de verre à 500°, sous 25^{mm}. Le produit rectifié possède encore les constantes du rhodinol initial et donne à l'ozonisation : forme α, 45 pour 100; forme β, 55 pour 100.

---

(1) L'acétone a été distillée pendant 3 heures et rectifiée sur permanganate, plus acide acétique.

(2) L'excès de forme α résulte de l'action énolisante de la pyridine, d'où formation d'un peu d'acide formique.

Ainsi donc le rhodinol ne subit aucune isomérisation dans les conditions de notre expérience. Et nous sommes conduits à admettre que la décyclisation se fait par un mécanisme différent de celui que nous avions prévu tout d'abord. On peut penser qu'au moment de la rupture, l'atome d'hydrogène alcoolique migre sur le carbone-9 et que les valences libres en 4 et 8 se saturent réciproquement, engendrant ainsi la double liaison β.

En raison de ces résultats, il nous a paru intéressant de vérifier la constitution du citronnellol obtenu par les Laboratoires Schimmel, comme nous l'avons signalé au début.

Nous avons donc répété l'expérience dans les conditions indiquées par les auteurs, en chauffant, toutefois, le bain d'huile, à 230-235° (à 210° la transformation est très faible). Nous avons obtenu ainsi une quantité importante de produit de décyclisation; mais la purification, par distillation fractionnée, est difficile. Nous avons pu isoler cependant une fraction très riche en citronnellol droit. Elle présentait les constantes suivantes :

$$Eb_{14} = 113\text{-}114^\circ; \quad d_{\frac{18}{4}} = 0,863; \quad n_D^{17} = 1,4605; \quad \alpha_D^{17} = +2^\circ 28' (1^{dm}),$$

alors que le citronnellol pur donne :

$$d_{\frac{15}{4}} = 0,858 \text{ à } 0,860; \quad n_D^{17} = 1,4568.$$

L'ozonisation de cette fraction a donné :

acétone (forme β) = 85 pour 100.

Ces résultats confirment bien ceux de Schimmel. Quel que soit le procédé de décyclisation, on passe de la forme α à la forme β.

Remarquons en terminant que la réaction que nous venons de faire connaître constitue un nouveau procédé intéressant d'utilisation de l'isopulégol, lequel, jusqu'au moment où on l'a transformé en menthol par hydrogénation catalytique, constituait dans les fabriques de parfums un déchet, à peu près, sans valeur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation catalytique, en phase gazeuse, des alcools forméniques en présence des bisulfates alcalins.* Note de M. **Jean-Baptiste Senderens.**

I. Le bisulfate de sodium mêlé aux alcools forméniques ne les déshydrate catalytiquement qu'à partir d'une certaine température ([1]), en sorte

([1]) J.-B. Senderens et J. Aboulenc, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 150.

qu'en raison de leurs points d'ébullition insuffisamment élevés les alcools éthylique, propylique, etc. échappent à son action.

Il m'a paru qu'on tournerait la difficulté si, au lieu de chauffer le mélange d'alcool et de bisulfate (*méthode par voie humide*), on opérait *en phase gazeuse*, en dirigeant les vapeurs alcooliques sur le bisulfate préalablement porté à la température convenable, procédé qui m'avait servi à déshydrater catalytiquement les alcools au moyen de l'alumine, des phosphate, silicate, sulfate d'alumine, etc. ([1]).

Les expériences ont été faites avec un four électrique construit d'après mes indications par la Société des Usines Rhône-Poulenc et qui permettait d'obtenir des températures stables à 1 ou 2 degrés près, dans un intervalle de 100 à 450 degrés.

Dans ce four horizontal s'engageait un tube en pyrex dont la partie moyenne, soit 40^{cm}, où la température était uniforme, se trouvait occupée par des nacelles à moitié remplies du catalyseur.

Les alcools amenés goutte à goutte se vaporisaient à l'entrée du tube; les vapeurs passaient sur le catalyseur chauffé à la température voulue, et les produits de la réaction descendaient par un réfrigérant dans un ballon muni d'une tubulure pour la sortie des gaz qu'on recueillait sur l'eau.

II. *Alcool propylique n* $CH^3.CH^2.CH^2OH$ (propanol-1). — La déshydratation catalytique de cet alcool en phase gazeuse commence à 238° avec l'alumine précipitée de l'aluminate de sodium; à 250° et 260° avec les sulfate et silicate d'aluminium.

Cette déshydratation se fait dès la température de 125° et donne à 140° un dégagement abondant de propylène avec le *bisulfate de sodium fondu* qui se montre ainsi notablement plus actif que les catalyseurs précédents.

Le *bisulfate de sodium cristallisé* n'a pas la même activité : il faut l'amener à 200-210° pour voir apparaître le propylène; mais une fois porté à cette température il peut être ramené à des températures beaucoup plus basses sans perdre le pouvoir déshydratant, ce qui s'expliquerait par sa fusion à 200-210°.

Le *bisulfate de potassium fondu* ne commence qu'à 210° à donner un faible dégagement de propylène qui s'arrête lorsque la température descend à 200°.

J'ajouterai, pour ne pas y revenir, que cette infériorité du SO^4HNa cristallisé et du SO^4HK fondu, comme catalyseurs, se retrouve vis-à-vis

---

([1]) J.-B. Senderens, *Ann. Chim. et Phys.*, 8e série, 25, avril 1912, p. 449 et suiv.

des alcools suivants, avec les mêmes caractères que pour l'alcool propylique.

Alcool isopropylique $CH^3.CHOH.CH^3$ propanol-2. — Il est déshydraté dès la température de 95° par le bisulfate de sodium fondu en donnant du propylène qui devient abondant à 105-110°, alors que l'alumine et les sulfate et silicate d'aluminium exigeaient des températures de 250 à 300°.

Par où l'on voit que la déshydratation catalytique du propanol-2 par le bisulfate de sodium fondu et, à un degré un peu moindre, celle du propanol-1, constituent le meilleur procédé de préparation du propylène.

III. *Alcool isobutylique* $\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH-CH^2OH$. — Sa déshydratation par le bisulfate de sodium fondu se manifeste dès 135° par un dégagement gazeux qui diminue à mesure que la température s'élève en raison de la formation progressive d'un dimère liquide, le dissobutylène qui bout à 100°-102°.

IV. *Alcool éthylique.* — Le bisulfate de sodium fondu commence à réagir sur cet alcool au voisinage de 175°. Le dégagement d'éthylène va en augmentant jusqu'à 260°, après quoi il fléchit et ne tarde pas à disparaître en raison du charbonnement provenant de l'éthanol que le bisulfate détruit à partir de cette température. De là vient que ce catalyseur supérieur, au début, à l'alumine et à ses sels, vis-à-vis de l'éthanol, perd ensuite ses avantages quand la température s'élève, comme le montre le tableau suivant où sont inscrites les vitesses par minute de l'éthylène dégagé ([1]).

Températures de la réaction.	Bisulfate de sodium fondu.	Alumine précipitée.	Sulfate d'aluminium.	Silicate d'aluminium.
o	cm³.	cm³.	cm³.	cm³.
210	5	»	»	»
230	11	»	»	»
250	13	2	»	»
260	16	5	»	»
270	14	12	3	2,5
340	»	90	75	54
370	»	120	100	78

V. *Alcool méthylique.* — C'est vers 200° que le bisulfate de sodium fondu déshydrate le méthanol avec un dégagement régulier d'*oxyde de méthyle* qui n'augmente guère avec la température que j'ai portée jusqu'à 300° sans observer de charbonnement.

Avec l'alumine, le sulfate et le silicate d'alumine, ainsi que je l'ai

([1]) J.-B. Senderens, *Ann. Chim. et Phys.*, 8e série, 25, 1912, p. 477, 481, 491.

montré ([1]) l'oxyde de méthyle ne se forme qu'à partir de 250°, mais il devient de plus en plus abondant à mesure que la température s'élève, et, de 300° à 370°, le rendement est industriel.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nature chimique de l'amylose.* Note ([2]) de M. **Jean Effront**.

D'après Maquenne et Roux ([3]) l'amidon est composé de deux substances chimiquement différentes : l'amylose et l'amylopectine. Dans un empois d'amidon vieilli, se dépose un produit qui porte le nom d'amidon rétrogradé ; ce produit, après une purification appropriée, fournirait l'amylose à l'état pur. Le passage de l'amylose brut à l'amylose pur comporte un traitement répété par la diastase du malt, des lavages multiples à l'eau bouillante et, ensuite, une dissolution dans l'eau à 150°, suivie de précipitation à la température ordinaire.

Les essais que nous avons entrepris ont démontré qu'il n'existe point dans l'amidon une substance qui puisse supporter les traitements indiqués ci-dessus sans changement profond de sa nature.

Dans l'essai ci-dessous, on suit les transformations successives que subit l'amidon au cours de la préparation de l'amylose :

			Poids total de réducteur exprimé en gr. de maltose.	Pouvoir réducteur pour 100g de résidu insoluble en gr. de maltose.
Phase A.	Amidon rétrogradé après traitement par le malt et lavage à l'eau froide. Poids = 100g		3,02	3,02
Phase B.	Traitement prolongé et renouvelé de 100g d'amidon rétrogradé par l'eau bouillante :			
	en solution	8,66	11,04	3,4
	dans la partie insoluble	2,38		
Phase C.	Dissolution de la partie insoluble de la phase B à 150° C	15,933		–
Phase D.	Amylose, 1re précipitation	2,867	4,087	8,4
	Amylose, 2e précipitation	1.220		12,2

([1]) *Loc. cit.*, p. 509 et suiv.

([2]) Séance du 5 mai 1930.

([3]) *Annales de Physique et Chimie*, 8e série, 9, 1906, p. 179.

Le traitement par le malt de l'empois vieilli a conduit à l'apparition de 3^g,02 de réducteurs pour 100^g d'amidon rétrogradé L'action de l'eau bouillante sur 100^g d'amidon rétrogradé donne une augmentation de 11^g,04 — 3^g,02 = 8^g,02 de matières réductrices.

Toute la matière insoluble de la phase B, contenant 2^g,38 de réducteurs, dissoute à 150°C., donne de nouveau une augmentation des réducteurs égale à 15^g,933 — 2^g,38 = 13^g,55. Au total, 100^g d'amidon rétrogradé possédant à l'origine 3^g,02 pour 100 de matières réductrices ont donné naissance à 8^g,66 + 13^g,55 = 22^g,21 de matières réductrices nouvelles, soit plus de 7 fois la quantité initiale.

L'amylose est complètement insoluble dans l'alcool à 80° bouillant : après 1 heure d'ébullition dans l'alcool à 80° le pouvoir réducteur n'est pas modifié. Si l'ébullition se prolonge, le pouvoir réducteur augmente et se fixe exclusivement sur la substance non dissoute.

L'amylose ne fermente point avec la levure de bière; bien purifié, il ne fournit pas à chaud d'osazone cristallisable. L'amylose n'est pas un produit homogène. En partant d'une préparation qui ne se dissout entièrement qu'à 100°, on arrive à séparer trois fractions différentes, solubles à différentes températures.

	Température de H^2O.	Substance dissoute pour 100^g.	Réducteurs pour 100^g subst. diss.	$[\alpha]_D$.	Poids moléculaire (cryoscopie).
Fraction A...........	50	20	17,8	+173	1921
Fraction B...........	75	44	10,6	+174	1905
Fraction C...........	100	36	8	+172	1930

L'analyse élémentaire de deux amyloses préparés différemment et accusant des quantités différentes de réducteurs nous a donné les résultats suivants :

	Pouvoir réducteur.	Poids de substance.	CO^2.	H^2O.	C trouvé.	H trouvé.
	pour 100	g	g	g	pour 100	pour 100
Amylose I....	12,9	0,2260	0,3646	0,1263	43,99	6,08
Amylose II...	6,3	0,2810	0,4550	0,1560	44,16	6,167

Calculé pour $[(C^6H^{10}O^5)^{12} + H^2O]$: C = 44,03 %, H = 6,218 %.

L'action de l'alcool bouillant sur l'amylose, le fait que l'amylose ne fermente pas avec la levure et conserve le même pouvoir rotatoire indépendant de son pouvoir réducteur nous indiquent qu'on se trouve en présence d'un polyhexose qui est le produit d'hydrolyse d'un amidon fortement dépolymérisé.

	Poids moléculaires	
	trouvés.	calculés d'après la formule
1. Empois d'amidon à 5 pour 100 chauffé 30 min. à 2,5 atm	16,568	$(C^6H^{10}O^5)^{102} = 16,524$
2. Amidon soluble préparé à froid avec HCl.	2,636	$(C^6H^{10}O^5)^{16} = 2,592$
3. Amylose	1,930	$(C^6H^{10}O^5)^{12}.H^2O = 1,962$

Au cours de la formation des polysaccharides insolubles, il se produit en même temps des sucres fermentescibles qui se laissent entièrement enlever par l'eau.

La précipitation de l'amylose de sa solution aqueuse se fait rapidement et avec un bon rendement à condition que le liquide soit refroidi dès que tout l'amidon rétrogradé est entré en dissolution. Le produit surchauffé dépose très mal et parfois ne dépose plus. Dans ce cas, le réducteur total dans le liquide augmente rapidement pour se rapprocher du pouvoir réducteur 100. Mais, malgré cette augmentation considérable du pouvoir réducteur, la quantité de sucre fermentescible n'a pas augmenté. On constate donc une dépolymérisation graduelle de la molécule $(C^6H^{10}O^5)^{12}H^2O$ suivie d'une hydratation qu'on peut représenter par le schéma suivant :

$$[(C^6H^{10}O^5)^{12}H^2O] \xrightarrow{+H^2O} 2[(C^6H^{10}O^5)^6H^2O] \xrightarrow{+2H^2O} 4[(C^6H^{10}O^5)^3H^2O].$$

En résumé, à la température de la formation d'un empois fluide, l'amidon subit une dépolymérisation profonde. Dans l'empois au cours de son vieillissement, il se produit une polymérisation moléculaire, qui donne naissance à différentes hexosanes, dont l'amidon rétrogradé est le représentant caractérisé par son insolubilité dans l'eau froide et la facilité avec laquelle il s'hydrolyse. L'amidon rétrogradé est une sorte d'amidon dénaturé et les traitements qu'il subit en vue de sa prétendue purification l'éloignent de plus en plus de son origine. L'amylose résultant de cette purification n'est point une hexosane, mais un hexose $[(C^6H^{10}O^5)^{12}H^2O]$ dont on peut affirmer l'absence certaine dans l'amidon naturel.

HYDROLOGIE. — *Sur les eaux naturelles riches en radium.* Note [1] de M. W. VERNADSKY.

Les dernières découvertes faites en Russie nous permettent de constater l'existence d'eaux naturelles tellement riches en radium, que nos représen-

(1) Séance du 5 mai 1930.

tations sur la migration de celui-ci et sur son histoire géochimique dans l'écorce terrestre doivent être corrigées de plusieurs points de vue ([1]).

Le radium se trouve dans toutes les eaux de l'écorce terrestre, dans les eaux superficielles (océan, rivières, lacs), ainsi que dans les eaux souterraines (nappes artésiennes, eaux volcaniques et sources thermales).

Les récentes observations de G. Piggot ([2]) indiquent qu'une partie du radium des roches granitiques est soluble dans l'eau, c'est-à-dire doit s'y trouver à l'état de dissolution dans l'eau capillaire (= eau hygroscopique des pétrographes) des roches qui pénètrent toute la matière solide du Globe, roches massives inclues ([3]).

La quantité du radium dans les eaux superficielles ne dépasse pas, selon les mesures existantes, 10^{-13} pour 100 (en poids). Il est incertain jusqu'aujourd'hui si sa quantité dans les couches superficielles de l'océan, loin des continents, ne s'abaisse pas au-dessous de la sensibilité quantitative de nos instruments et si le radium se trouve réellement dans l'océan en solution aqueuse et non dans le plancton et dans les organismes marins ([4]).

Dans les sources thermales, dont l'eau est quelquefois ([5]) phréatique et juvénile, on n'a pas constaté jusqu'à présent des quantités du radium audessus de $2,5 \times 10^{-11}$ pour 100.

Ce n'est que dans les eaux des nappes aqueuses profondes, vadoses pour la plupart, dans la biosphère et dans la stratisphère, que sa quantité monte jusqu'à 10^{-9} pour 100 et probablement jusqu'à 10^{-8} pour 100 (en poids) selon les mesures faites jusqu'à ce jour. Les eaux avec de telles concentrations du radium semblent constituer une famille de nature spéciale.

Jusqu'à 1927, l'eau d'un forage près de Heidelberg (Radiumsoltherme) a été considérée comme la plus riche en radium. Selon les mesures du professeur A. Becker, elle contient $1,79 \times 10^{-10}$ Ra pour 100 ([6]). Il est à noter

---

([1]) Sur l'état actuel de nos connaissances, voir l'édition allemande de ma Géochimie. (W. Vernadsky, *Geochemie*, 1930, p. 233. Akad. Verlag).

([2]) G. Piggot, *Amer. Journ. of Sc.* N. H., **17**, 1929, p. 28-29.

([3]) W. Vernadsky, *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences de l'Union*, A, 1929, p. 369.

([4]) Sur la concentration du radium par les organismes aqueux, voir W. Vernadsky, *C. R. Acad. Sc. de l'Union*, 1929, p. 33; B. Brunovsky, *Travaux du Labor. Biogéochim.*, **1**, 1930, p. 75. Les mesures non publiées encore donnent des constatations nouvelles et indiquent une concentration du radium plus forte.

([5]) Sur les notions « juvéniles » et « phréatique », voir ma *Géochimie*, 1924 (Alcan), p. 73.

([6]) A. Becker, *Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie*, **131**, 1923, p. 209.

que les « Heidelbergerschichten » d'où elle provient appartiennent, selon le professeur W. Salomon, aux couches de Pechelbronn et sont ainsi en relation évidente avec les nappes des eaux souterraines des gisements pétrolifères (1).

En 1927 un forage dans le terrain pétrolifère de Uchta en Russie Nord-Est a ouvert une nappe d'eaux encore plus riches en radium (L. Bogojavlensky et A. Tcherepennikov). Selon les mesures de ce dernier (2) cette eau contient $7,4 \times 10^{-10}$ Ra pour 100. En même temps sa structure radioactive est extrêmement intéressante. Selon les déterminations de W. Baranov et de J. Kurbatov elle contient par exemple en dissolution Th X. M. A. Tcherepennikov indique la présence du Ra en solution — en quantités non négligeables ($3,1 \times 10^{-11}$ Ra pour 100) — dans les eaux des nappes aqueuses du gisement pétrolifère de Daghestan (3).

Enfin MM. W. Milin et W. Twertzyn ont publié (4) il y a quelques mois des mesures d'eaux souterraines qui accompagnent le gisement petrolifère de Novyj Groznyj dans le Caucase du Nord. Ces eaux profondes forment une nappe puissante qui occupe une superficie très considérable. Ils ont trouvé des quantités du Ra qui dépassent tout notre savoir antérieur. Le fait m'a paru si important que sur ma proposition l'Institut d'État du Radium de Leningrad y a envoyé un de ses savants, M. B. Nikitin, qui sous la direction du professeur V. Chlopin a pris de nouvelles mesures avec toutes les précautions nécessaires. M. Nikitin a confirmé en somme les observations de W. Milin et W. Tvertzyn. MM. W. Milin et W. Tvertzyn ont trouvé dans l'eau des puits (que M. B. Nikitin n'a pas pu étudier) jusqu'à $1,06\text{-}1,46 \times 10^{-8}$ Ra pour 100.

L'eau des puits 1/28, 3/28 et 1/31 a donné à M. B. Nikitine $1,83 \times 10^{-9}$ Ra pour 100 (selon MM. W. Milin et W. Tvertzyn $5,8 \times 10^{-9}$ pour 100). L'eau du puits N 13/13 : $3,5 \times 10^{-10}$ Ra pour 100 (5).

Ainsi le fait semble certain. Il existe des eaux souterraines dans la biosphère et dans la stratisphère beaucoup plus riches en Ra qu'on ne l'avait supposé.

---

(1) W. Salomon, *Abhandlungen d. Heidelb. Akad. d. Wissensch.* (*Math. Nat. Kl.*, H. 14, 1927, p. 55 et suiv.).

(2) A. Tcherepennikov, *Вестник Геологич. Комитета*, 3, Л, 1928, p. 18; W. Chlopin et B. Nikitin, *C. R. Acad. Sc. de l'Union*, 1930, A.

(3) W. Chlopin et B. Nikitin, *loc. cit.*

(4) В. Тверцын и В. Милин, Нефтяное Хозяйство, М. 18, 1929, nos 11-12, p. 656.

(5) V. Chlopin et B. Nikitin, *loc. cit.*, 1930. — W. Vernadsky, *ibid.*

Ce ne sont pas des eaux venues des grandes profondeurs de l'écorce. Jusqu'à présent les observations indiquent que *toutes ces eaux appartiennent aux nappes aqueuses profondes vadoses ou phréatiques qui accompagnent les gisements pétrolifères*. Depuis longtemps on savait que ces eaux avaient des propriétés spéciales. Elles contiennent des acides organiques (acides naphténiques et gras) et des hydrocarbures gazeux en solution [pour Groznyj des hydrocarbures lourds, boutane, etc. ([1])]. On a tâché, sans résultat net, à y voir des eaux marines fossiles, conservées dans les sédiments. C'est plutôt une suggestion qu'une théorie scientifique. Ces eaux semblent plutôt être en relation avec la genèse des pétroles.

Dans ce cas leur forte radioactivité offre un grand intérêt. Il est possible qu'elle provienne du radium accaparé par les organismes qui ont donné, dans les processus métamorphiques, en dernier compte les pétroles ([2]).

Un autre fait doit attirer notre attention. Il doit exister une limite à la concentration naturelle du Ra dans les eaux naturelles. Car les atomes du Ra décomposent l'eau avec formation de l'oxygène libre et de l'hydrogène. C'est un mélange fulminant qui doit conduire l'eau d'une concentration déterminée en Ra à l'état instable. Si l'on se base sur les données de l'Institut du Radium de Vienne ([3]) un gramme du Ra en solution aqueuse doit donner en une année $5^g,2$ d'oxygène libre.

Cette quantité ne peut pas être négligeable dans les réactions chimiques de l'écorce terrestre : nous y trouvons une nouvelle source de la *genèse de l'oxygène libre*, une source radiogène qu'on ne prenait pas en considération dans la géochimie et dans la minéralogie. On n'y avait considéré que l'oxygène de genèse biogène ([4]).

Il est évident enfin qu'une nouvelle source de l'extraction du Ra, encore non prévue, est ainsi indiquée.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **H. Le Chatelier** et **G. Ferrié** sont désignés pour faire partie du *Comité supérieur de normalisation*.

([1]) V. Chlopin et B. Nikitin, *loc. cit.*

([2]) W. Vernadsky, *Geochemie*, 1930, p. 158.

([3]) S. Meyer u. C. Schweidler, *Radioactivität*, 1927, p. 233.

([4]) W. Vernadsky, *Geochemie*, 1930, p. 41.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Ch. Fabry** et **Ch. Maurain** sont désignés pour faire partie du *Conseil national de l'Office national des Recherches scientifiques et inventions* en remplacement de MM. *Rateau* et *Sebert* décédés.

M. **L. Mangin** est désigné pour représenter l'Académie au *Congrès botanique international* qui aura lieu à Cambridge, Angleterre, du 16 au 23 août 1930.

M. **L. Cayeux** est désigné pour représenter l'Académie, avec M. Guillet précédemment nommé, à la VI[e] session du *Congrès international des mines, de la métallurgie et de la géologie appliquée*, à Liége, les 22-28 juin 1930.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° R. Roy. *La demande dans ses rapports avec la répartition des revenus.* (Présenté par M. M. d'Ocagne.)
2° *La légende du lac Mœris*, par Ch. Audebeau Bey. (Présenté par M. E. Roux.)

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les équations de Laplace*. Note de M. **Marcel Vasseur**, présentée par M. Goursat.

1. Soit (S) une surface rapportée à un réseau conjugué (u, v); ses coordonnées ponctuelles et tangentielles vérifient respectivement deux équations de Laplace (P) ou (T); on sait que, si l'une de ces équations est intégrable par la méthode de Laplace, il en est de même de l'autre. J'ai montré [1] que la suite des transformations de Laplace nécessaires pour effectuer l'intégration se termine dans le *même sens* pour les deux équations

[1] *Thèse de Doctorat, Annales de l'École Normale*, 47, 1930, p. 93.

et se compose d'un nombre d'opérations qui varie de *deux unités au plus* quand on passe de (P) à (T).

Géométriquement la suite des transformations envisagée revient, pour (P) et pour (T), à prendre la seconde nappe focale (S_1) de la congruence des tangentes à l'une des familles de courbes du réseau (u, v), les courbes $v=$ const. par exemple, puis à opérer de même à partir des courbes $v=$ const. de (S_1), et ainsi de suite; ces opérations géométriques s'arrêtent d'elles-mêmes quand on tombe sur une développable ou sur une courbe.

2. Supposons donnée l'équation (T); toute surface (S) (non développable) correspondante procède du choix de quatre intégrales particulières $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$ linéairement indépendantes; $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ déterminent l'image sphérique; remplacer θ_4 par une autre intégrale c'est remplacer S par une surface parallèle, au sens de Peterson. Dans ce qui suit je me propose d'examiner la part contributive de l'image sphérique, et celle du parallélisme de Peterson, dans la nature de la dégénérescence qui termine la suite des surfaces S, S_1, ... et le nombre d'opérations nécessaires pour intégrer l'équation (P) correspondante.

Soit T, T_1, ..., T_n la suite des équations obtenues en appliquant la méthode de Laplace, les n premières sont du second ordre, T_n est du premier ordre; les intégrales générales des deux dernières sont de la forme

$$\Theta_{n-1}=\psi(u, v)\left[X+\int_0^v V\varphi\psi\, dv\right], \qquad \Theta_n=V\varphi(u, v),$$

où φ et ψ désignent des fonctions déterminées de u et v, X et V deux fonctions arbitraires de u et v respectivement; toute surface (S) correspond au choix de deux systèmes de fonctions (X_1, X_2, X_3, X_4) et (V_1, V_2, V_3, V_4) et réciproquement. La solution du problème que nous nous sommes posé résulte simplement de la possibilité de choisir les fonctions V_1, V_2, V_3, V_4 liées par une ou plusieurs relations linéaires homogènes sans que *toutes* les surfaces de la suite soient développables.

Le tableau suivant, où S_p désigne la dernière surface non dégénérée en courbe ou en développable et N le nombre qui joue par rapport à (P) le rôle joué par n relativement à (T), résume les résultats obtenus :

	V_4 est linéairement indépendant de V_1, V_2, V_3.	V_4 est linéairement dépendant de V_1, V_2, V_3.
V_1, V_2, V_3 sont linéairement indépendants.	S_{p+1} est une développable (ni cône ni cylindre) $p=n-1$, $N=n+2$.	S_{p+1} est un cône $p=n-1$. $N=n+1$.
V_1, V_2, V_3 sont liés par *une* relation linéaire (on peut supposer $V_3=0$).	S_{p+1} est un cylindre $p=n-1$; $N=n+1$.	S_{p+1} est une droite à distance finie $p=n-1$, $N=n$.
V_1, V_2, V_3 sont liés par *deux* relations linéaires (on peut supposer $V_2=V_3=0$).	S_{p+1} est une droite du plan de l'infini $p=n-1$, $N=n$.	S_{p+1} est une courbe plane située à distance finie $p=n-2$, $N=n-1$.
V_1, V_2, V_3 sont liés par *trois* relations linéaires ($V_1=V_2=V_3=0$).	S_{p+1} est une courbe du plan de l'infini (non une droite) $p=n-2$, $N=n-1$.	S_{p+1} est une courbe gauche $p=n-3$, $N=n-2$.

(On remarque que, si $V_1=V_2=V_3=V_4=0$, S_{n-3} est la dernière surface non dégénérée de la suite; donc, si $n=2$, S est elle-même dégénérée. Cette remarque bien simple explique l'erreur commise par M. Egoroff et que j'ai signalée antérieurement : *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 603.)

On voit que, *l'image sphérique étant donnée, parmi les surfaces* (S) *parallèles correspondantes, il en est une infinité, dépendant d'une fonction arbitraire d'une variable, pour lesquelles le nombre* N *est diminué d'une unité* et dont par suite l'équation (P) est plus simple.

MÉCANIQUE. — *Sur l'influence d'un trou elliptique dans la poutre, qui éprouve une flexion.* Note [1] de M. A. **Lokchine**, présentée par M. A. Mesnager.

Nous considérons la distribution des tensions dans la poutre présentant un petit trou elliptique, dont le plus grand axe est perpendiculaire à l'axe de la poutre, et le deuxième coïncide avec lui. Si la poutre sans trou est soumise à la flexion pure, les tensions sont : $X_x=0$, $Y_y=kx$, $X_y=0$ [2].

[1] Séance du 5 mai 1930.

[2] L'axe de la poutre coïncide avec l'axe de coordonnées Oy.

La présence d'un trou provoque les tensions locales, qu'il faut déterminer. Dans la poutre sans trou sur le contour d'ellipse $\xi=\alpha$, on a

$$\left(\frac{\mathfrak{U}_1}{h^2}\right)_{\xi=\alpha}=\frac{kc^3}{4}\,\mathrm{ch}^2\alpha\,\mathrm{sh}\,\alpha(\sin\eta+\sin3\eta),\qquad\left(\frac{\mathfrak{T}_1}{h^2}\right)_{\xi=\alpha}=\frac{kc^3}{4}\,\mathrm{ch}^3\alpha(\cos\eta-\cos3\eta),$$

où ξ et η sont des coordonnées de l'ellipse, c la distance entre les foyers,

$$\frac{1}{h^2}=c^2(\mathrm{ch}^2\xi-\cos^2\eta),$$

α est la valeur de ξ au trou. Nous cherchons à résoudre un problème d'élasticité à deux dimensions, où les tensions $\mathfrak{T}_2$ et $\mathfrak{Q}_2$ prennent au contour d'ellipse $\xi=\alpha$ des valeurs égales à celles de $(-\mathfrak{U}_1)_{\xi=\alpha}$ et $(-\mathfrak{T}_1)_{\xi=\alpha}$ et se réduisent à zéro quand $\xi=\infty$. Nous appliquons la méthode de G. Kolossoff [1] pour les problèmes d'élasticité à deux dimensions. Il faut trouver la fonction d'une variable complexe $\Phi(z)$, dont la partie réelle est $\mathfrak{T}_2+\mathfrak{Q}_2=\Omega_2$. Au contour d'ellipse est donc remplie la condition

$$\left\{-\frac{ic^2}{4}(\mathrm{sh}\,2\xi+i\sin2\eta)\frac{d\varphi(z)}{d\zeta}+i\frac{\Omega_2}{h^2}+\mathrm{F}(z)\right\}$$
$$+\frac{kc^3}{2}\,\mathrm{ch}^2\alpha\,\mathrm{sh}\,\alpha(\sin\eta+\sin3\eta)+\frac{ikc^3}{2}\,\mathrm{ch}^3\alpha(\cos\eta-\cos3\eta)=0,$$

$\mathrm{F}(z)$ est une autre fonction de ζ. Nous satisfaisons à toutes les conditions si nous prenons

$$\Phi(z)=-2kce^{2\alpha}\,\mathrm{ch}^2\alpha\left\{e^{-\zeta}-\frac{1}{2\,\mathrm{sh}\,\zeta}\right\}$$

et

$$\mathrm{F}(z)=\frac{ic^2}{4}[\mathrm{sh}\,2\alpha+\mathrm{sh}\,2(\zeta-\alpha)]\frac{d\varphi(z)}{d\zeta}-\frac{ikc^3}{2}\,\mathrm{ch}^2\alpha\,\mathrm{sh}\,\alpha[e^{-\zeta-\alpha}+e^{-3\zeta-\alpha}].$$

En ajoutant $\mathfrak{T}_2$ et $\mathfrak{Q}_2$ aux tensions qui se produisent dans une poutre sans trou, nous obtenons la distribution des tensions pour le cas d'existence de ce dernier. Les tensions $\mathfrak{Q}$ au contour du trou sont données par l'expression

$$(\mathfrak{Q})_{\xi=\alpha}=kc\,\mathrm{ch}\,\alpha\cos\eta\left\{1-\mathrm{ch}\,\alpha\,\frac{e^{-\alpha}+e^{\alpha}(3-4\cos^2\eta)}{2(\mathrm{ch}^2\alpha-\cos^2\eta)}\right\}.$$

---

[1] *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 1242; *Sur une application de la théorie des fonctions d'une variable complexe au problème d'élasticité à deux dimensions* (*Zeitschrift für Mathematik und Physik*, 62, 1914, p. 384).

GRAVITATION. — *L'énergie électromagnétique dans le champ de gravitation.* Note [1] de M. G. MANEFF, présentée par M. L. Lecornu.

Nous avons montré [2] qu'il est possible, au moyen du principe de la moindre action, de ramener les variations dynamiques dans un champ de gravitation aux grandeurs cinématiques, temps et espace, qui le caractérisent. Dans ce but, partant de la masse variable dans ce champ

$$m = m_0 e^{\frac{\alpha}{2r}} \left(\alpha = \frac{2kM}{c^2} \right) \tag{1}$$

et par l'intermédiaire de la transformation

$$r_1 = r e^{-\frac{\alpha}{2r}}, \qquad \vartheta_1 = \vartheta, \qquad \varphi_1 = \varphi, \tag{2}$$

nous nous sommes transportés dans un nouvel espace où

$$ds_1^2 = e^{-\frac{\alpha}{r}} ds^2 = e^{-\frac{\alpha}{r}} \left[\left(1 + \frac{\alpha}{2r} \right)^2 dr^2 + r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta \, d\varphi^2) \right] \tag{3}$$

et

$$t = t_1 e^{\frac{\alpha}{2r}}, \qquad dt = dt_1 e^{\frac{\alpha}{2r}}. \tag{4}$$

Si nous rapportons (2) à l'impulsion électromagnétique dans le principe de la moindre action

$$\delta \int mc \, ds_1 = \delta \int m_0 c \, ds = 0, \tag{5}$$

nous aurons en raison de la constance de l'impulsion électromagnétique $m_0 c$ (dans le cas des rayons lumineux)

$$\delta \int ds = 0. \tag{6}$$

C'est la loi d'inertie donnée par la géodésique du nouvel espace. Sa forme est la même que dans la théorie de la relativité bien qu'ici nous n'ayons qu'un espace tridimensionnel. Nous trouverons plus loin sa généralisation dans l'espace à quatre dimensions. Mais cette loi n'est valable que pour l'énergie électromagnétique et pas pour les corps de vitesse

---

[1] Séance du 12 mai 1930.

[2] *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 963.

$v < c = 3.10^{10}$ cm/sec., parce que dans ce dernier cas la quantité de mouvement $m_0 v$ n'a pas une valeur constante dans le champ et ne peut sortir de l'intégrale dans (5).

Faisant usage de (4) nous aurons directement dans le nouvel espace

$$\frac{1}{t} = v = v_0 e^{-\frac{kM}{c^2 r}}, \tag{7}$$

qui n'est autre chose que l'effet d'Einstein relatif au déplacement des raies du spectre solaire vers le rouge; sa démonstration est purement cinématique. Ailleurs [1] nous avons obtenu (7) en utilisant l'universalité de la constante de Planck h, tandis qu'ici nous avons comme point de départ le principe de la moindre action, et par conséquent, dans le nouvel espace, h (qui exprime l'action) reste constante.

Cherchons maintenant la distribution de la vitesse dans le nouvel espace. Elle dépendra dans le champ central et symétrique de la direction. Par exemple, dans la direction transversale (ce qui est important pour les mouvements des planètes et pour les effets de la théorie de la relativité) dans laquelle les grandeurs linéaires restent invariables, nous aurons pour la vitesse de la lumière c

$$c = \nu\lambda = \nu_0 \lambda_0 e^{-\frac{\alpha}{2r}} = c_0 e^{-\frac{\alpha}{2r}}. \tag{8}$$

Si nous généralisons l'élément linéaire conformément aux idées de Minkowski relatives à l'espace à quatre dimensions et que nous prenions en considération les quatre conditions posées par Einstein, nous aurons d'après (3), (4) et (8) :

$$d\tau_1^2 = e^{-\frac{\alpha}{r}} \left[c_0^2 e^{-\frac{\alpha}{r}} dt^2 - \left(1 + \frac{\alpha}{2r}\right)^2 dr^2 - r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta \, d\varphi^2) \right] = e^{-\frac{\alpha}{r}} d\tau^2. \tag{9}$$

Ceci (jusqu'aux termes en c^{-2}) n'est autre chose que l'équation de Schwarzschild de la théorie générale de la relativité. La seule différence est manifestée par la présence du facteur $e^{-\frac{\alpha}{2r}}$, qui exprime la non-invariance de l'élément linéaire. Mais tandis que dans la théorie de la relativité cette équation est le résultat du principe de l'invariance, chez nous elle apparaît comme conséquence d'une transformation des formes dynamiques en formes cinématiques d'un champ indépendant de gravitation.

---

[1] *Astron. Nachricht.*, **236** (n° 5664), 1929, p. 401.

Si nous étudions les rayons lumineux autour du Soleil en nous servant de (9) et prenant comme base les mêmes considérations que dans la théorie de la relativité [puisque le facteur $e^{-\frac{\alpha}{2r}}$ dans la géodésique de (9) n'aura aucune influence] et le principe de Huygens, nous aurons le résultat

$$\beta = \frac{4kM}{c^2 R} = 1''.74,$$

qui est le même que dans la théorie de la relativité.

L'expression (9) nous montre que l'élément linéaire du nouvel espace perd son invariance et devient une fonction de la distance r. La géométrie qu'on devrait appliquer dans ce cas ne serait plus celle de Riemann-Einstein, mais celle de Weyl. La cause en est que Weyl lui-même prend aussi comme point de départ dans sa théorie le principe de la moindre action, tandis que ce même principe n'est pas applicable dans la théorie d'Einstein. En effet, Eddington [1], en appliquant la géométrie einsteinienne, montre que l'action n'est stationnaire que dans l'espace vide, c'est-à-dire précisément là où elle n'existe pas.

PHOTO-ÉLASTICITÉ. — *Sur une méthode optique de détermination des tensions intérieures dans les solides à trois dimensions.* Note [2] de M. **Henry Favre**, présentée par M. Ch. Fabry.

La théorie générale de l'élasticité n'a pu résoudre jusqu'à présent qu'un nombre restreint de problèmes. Les états de sollicitation à trois dimensions présentent tout spécialement de grandes difficultés mathématiques. Or, s'il existe actuellement des méthodes expérimentales permettant de résoudre en toute rigueur les problèmes à deux dimensions, il n'en est pas de même en élasticité à trois dimensions. J'ai donc cru utile de donner ici l'ébauche d'une méthode optique pour la résolution expérimentale d'un problème d'élasticité absolument quelconque.

Soit un solide sollicité par un système de forces en équilibre P_1, P_2, ..., P_n. Nous supposons la matière de ce solide transparente, homogène et isotrope. Considérons un point O situé à l'intérieur. En ce point, l'état

---

[1] *Espace, temps et gravitation* (partie théorique), 1921, p. 110.

[2] Séance du 5 mai 1930.

de sollicitation est complètement défini : 1° par les grandeurs $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ des tensions principales relatives à ce point; 2° par trois paramètres r, s, t, fixant les directions de ces tensions. La résolution du problème se ramène donc à la détermination expérimentale des six grandeurs $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, r, s, t$.

Supposons qu'un rayon lumineux, de constitution initiale connue, traverse le solide en passant par O. Si nous l'analysons à la sortie, nous ne pourrons rien en déduire quant aux valeurs des tensions relatives à ce point, car ce rayon aura été modifié par les différents états de sollicitation de la matière le long de son parcours.

Il faut donc s'arranger de telle façon qu'un rayon puisse traverser le solide en étant uniquement modifié par son passage en O. Or Pockels [1] est parvenu à fabriquer un verre qui reste isotrope lorsqu'il est mis sous tension. Construisons alors le solide en verre de Pockels, à l'exception d'un petit espace entourant le point O, où nous mettrons du verre devenant biréfringent lorsqu'il est sollicité. Un rayon passant par O sera donc uniquement modifié par la matière immédiatement voisine de ce point. En analysant ce rayon à sa sortie du solide, nous obtiendrons des indications précises sur les tensions relatives au point considéré.

Pratiquement on pourra procéder comme suit. Nous disposerons à l'intérieur du solide, dont la masse est faite de verre de Pockels, des petits prismes de verre ordinaire à section carrée de quelques millimètres de côté, et passant autant que possible par les points où l'on veut déterminer les tensions. Nous supposerons que les faces opposées de chaque prisme soient bien parallèles et recouvertes d'une légère couche d'argent, de façon à permettre la production des franges des lames argentées, franges que l'on doit à MM. Fabry et Perot [2].

Considérons le prisme passant par le point O. Soit $Oxyz$ un système d'axes cartésien dont l'origine est en O, l'axe Oz parallèle aux arêtes du prisme, et les axes Ox et Oy respectivement perpendiculaires aux faces. Faisons passer par O un rayon monochromatique dont le support coïncide avec l'axe Ox. Le solide n'étant pas sollicité, on observera par transmission des franges brillantes fines : ce sont les lignes d'égale épaisseur optique relatives à la direction Ox. Si nous appliquons les forces P, les franges se

---

(1) Pockels, *Lehrbuch der Kristalloptik*, p. 460 et suiv. Teubner, 1906.

(2) Récemment, M. Fabry a montré qu'il est possible d'utiliser ces franges pour résoudre les problèmes d'élasticité à deux dimensions (*Comptes rendus*, 190, 1930, p. 457).

dédoubleront. En mesurant les deux déplacements relatifs aux franges primitives, on obtiendra deux grandeurs δ_x et δ'_x qui ne sont autres que les doubles des variations de l'épaisseur optique. A l'aide d'un analyseur, il sera possible de faire disparaître l'un ou l'autre système de franges ([1]).

Soit α_x l'angle que fait la section principale de l'analyseur avec l'axe Oz au moment où il y a disparition d'un des systèmes.

On pourra donc en définitive mesurer les trois grandeurs δ_x, δ'_x et α_x relatives à la direction Ox. Il sera également possible de mesurer les grandeurs analogues δ_y, δ'_y, et α_y relatives à la direction Oy.

Or, en se basant sur la théorie de Neumann ([2]), il est possible d'établir les relations entre δ_x, δ'_x, α_x, δ_y, δ'_y, α_y et les six autres grandeurs σ_1, σ_2, σ_3, r, s, t. La résolution de ce système de six équations à six inconnues donnera donc l'état de tension en O.

Pour simplifier les manipulations il sera commode d'immerger entièrement le solide dans un liquide dont l'indice de réfraction est égal à celui du verre de Pockels utilisé.

Remarque I. — En utilisant des prismes hexagonaux, on pourrait faire la mesure de 9 quantités, et l'on obtiendrait 9 équations entre les six grandeurs σ_1, σ_2, σ_3, r, s, t, ce qui permettrait de faire en chaque point la vérification des résultats obtenus.

Remarque II. — On objectera peut-être qu'une fois les tensions obtenues dans le solide de verre, les résultats ne seront pas valables pour un solide semblable d'une matière quelconque, car la répartition des tensions en élasticité à trois dimensions dépend du coefficient de Poisson η. Mais on doit remarquer : 1° que ce coefficient varie peu d'une matière à l'autre (ses valeurs extrêmes sont 0 et 0,5); 2° qu'il n'intervient, dans les équations générales d'élasticité, que dans l'expression $\frac{1}{1+\eta}$ qui est donc comprise entre 1,000 et 0,666. Même dans les cas extrêmes il n'y aura donc pas des répartitions très différentes des tensions.

([1]) Fabry, *loc. cit.*

([2]) Neumann, *Die Gesetze der Doppelbrechung des Lichtes in komprimierten oder ungleichförmig erwärmten unkrystallinischen Körpern*, 1841 (*Gesammelte Werke*, 3, 1912; Teubner, Leipzig).

SPECTROSCOPIE. — *Structure de la raie 6708 du lithium.* Note de M. **A. Bogros**, transmise par M. A. Cotton.

La structure de la raie 6708, la première de la série principale du lithium (symbole 2S-2P), a fait l'objet d'assez nombreuses recherches expérimentales. Il est depuis longtemps établi qu'elle comporte deux composantes principales correspondant au doublet D_1D_2 du sodium et dont l'intervalle est d'environ 0,15 Å. D'autre part différents auteurs ont affirmé l'existence, en dehors de ce doublet, d'une ou de plusieurs autres composantes. L'examen critique des résultats obtenus jusqu'à présent semblait conduire à admettre seulement la présence d'une troisième composante d'intensité plus faible et de plus grande longueur d'onde que les deux composantes principales. On peut expliquer l'origine de ce satellite en l'identifiant à la composante de plus grande longueur d'onde de l'isotope 6 du lithium. La deuxième raie de la paire coïnciderait à peu près avec la composante de plus grande longueur d'onde de l'isotope 7, et l'écart entre les deux doublets serait sensiblement égal à l'écart entre les deux raies d'un même doublet [1].

J'ai repris ce problème expérimental en utilisant les jets atomiques qui m'avaient déjà permis d'observer la résonance de la vapeur de lithium [2], et j'ai pu ainsi confirmer et préciser les conclusions énoncées ci-dessus.

La méthode consiste essentiellement à analyser la raie d'absorption qui apparaît, vers 6708 Å, dans un faisceau de lumière traversant un jet atomique de lithium suivant une direction perpendiculaire à celle du jet lui-même [3]. L'avantage de cette méthode est que les atomes absorbants sont soustraits à toute influence perturbatrice pouvant élargir ou compliquer la raie (champ électrique, champ magnétique, chocs) et que, d'autre part, l'élargissement par effet Doppler est considérablement réduit, la composante de la vitesse d'un atome dans la direction du faisceau éclairant ne pouvant atteindre qu'une petite fraction de la vitesse totale.

Le dispositif expérimental comporte : 1° une source de lumière; 2° le système absorbant; 3° le spectroscope interférentiel (lame de Lummer).

---

(1) C'est à ces conclusions que se sont arrêtés Schuler et Wurm (*Naturwissensch.*, 15, 1927, p. 971-972).

(2) A. Bogros, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 124; A. Bogros et J. Rocard, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1712.

(3) L'éclat du jet lui-même est trop faible pour qu'il soit possible d'analyser la raie qu'il émet par résonance au moyen d'un appareil à grand pouvoir de résolution.

La source est constituée par la flamme d'un chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène, dans laquelle est maintenu un fragment d'un verre au lithium [1]. La lumière émise est filtrée par un écran Wratten n° 29. On obtient ainsi un faisceau constitué par une raie unique de longueur d'onde 6708 Å, avec une largeur de quelques dixièmes d'angström, juste assez faible pour éviter l'empiètement des spectres successifs formés par la lame de Lummer. Le jet absorbant est obtenu à l'aide d'un dispositif déjà décrit [2]. La lumière qui a traversé le jet est analysée par une lame de Lummer en quartz de 13^{cm} de long, précédée d'un nicol dont la petite diagonale est perpendiculaire à la lame. Les faisceaux sortant de la lame sont reçus par un objectif de 427^{mm} de distance focale au foyer duquel est placée une plaque sensible au rouge. Le temps de pose a varié de 5 à 15 minutes suivant les plaques utilisées, qui étaient des plaques panchromatiques.

Si la température du four d'où sortent les jets est maintenue inférieure à 400°, on observe sur les clichés la raie large émise par la source. Vers 500° apparaissent dans la raie d'émission, à peu près symétriquement par rapport à son centre, deux raies d'absorption très étroites; vers 650°, outre ces deux premières raies élargies apparaît une troisième raie d'absorption fine, située par rapport aux deux premières du côté des grandes longueurs d'onde, les deux intervalles définis par les trois raies étant sensiblement égaux [3]. Les clichés obtenus m'ont permis de mesurer avec précision ces deux intervalles. Ces mesures ont été rendues plus faciles par l'emploi du microphotomètre enregistreur de MM. Chalonge et Lambert. Elles ont donné les résultats suivants :

Intervalle entre les deux composantes principales (raies $2S - 2P_{\frac{1}{2}}$ et $2S - 2P_{\frac{3}{2}}$ du lithium 7) .... 0,150 Å

Intervalle entre le satellite (raie $2S - 2P_{\frac{1}{2}}$ du lithium 6) et la composante de plus grande longueur d'onde du doublet principal ($2S - 2P_{\frac{1}{2}}$ du lithium 7) .... 0,156 Å

---

(1) Ce verre est obtenu par fusion d'un mélange, en proportions convenables, de silice (5^{g}), de lithine (2^{g}) et de borate de lithium (2^{g}).

(2) A. Bogros, *loc. cit.*

(3) Les observations visuelles confirment ces résultats, mais ne permettent pas des mesures précises.

Le premier de ces résultats coïncide sensiblement avec ceux des mesures antérieures, mais paraît comporter une précision supérieure (erreur relative maximum de quelques centièmes). Le deuxième, d'une précision un peu moindre, semble constituer la première détermination précise de la position du satellite.

La quatrième composante théoriquement prévue $\left(2S - 2P_{\frac{3}{2}}\right)_6$ serait trop voisine de $\left(2S - 2P_{\frac{1}{2}}\right)_7$ pour pouvoir en être séparée.

Quant aux intensités relatives des différentes composantes, leurs valeurs approchées peuvent être déduites des nombres mesurant la tension de vapeur du lithium aux températures où elles apparaissent. Les premiers résultats obtenus dans cette voie ne sont pas en contradiction avec l'hypothèse suivant laquelle les deux composantes principales seraient émises par l'isotope 7 du lithium, le satellite par l'isotope 6, le rapport des concentrations des deux isotopes dans la vapeur ayant la valeur que l'on déduit de la masse atomique chimique, soit 16 environ.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la centrifugation des solutions chlorhydriques de polonium.* Note (¹) de Mlle **C. Chamie** et M. **Marcel Guillot**, présentée par M. Jean Perrin.

On sait que le polonium (²), en solution faiblement chlorhydrique, se fixe sur les parois des vases ou sur les filtres. D'autre part l'un de nous (³) a mis en évidence, par la méthode photographique, dans des solutions chlorhydriques d'acidités diverses l'existence de groupement d'atomes. Divers auteurs (⁴) supposent que ces associations se forment par adsorption du polonium à la surface de micelles de silice colloïdale, toujours présentes dans les solutions acides. O. Hahn et O. Werner (⁵) expliquent les impressions photographiques par une hydrolyse du chlorure de polonium, suivie de précipitation en particules extrêmement ténues.

Pour contrôler ces hypothèses, nous avons eu recours à la centrifugation.

(1) Séance du 12 mai 1930.

(2) Irène Curie, *Journ. Chimie Phys.*, **22**, 1925, p. 486.

(3) C. Chamié, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1243; **185**, 1927, p. 770 et 1277; **186**, 1928, p. 1838; *Journ. de Phys. et Radium*, **10**, 1929, p. 44.

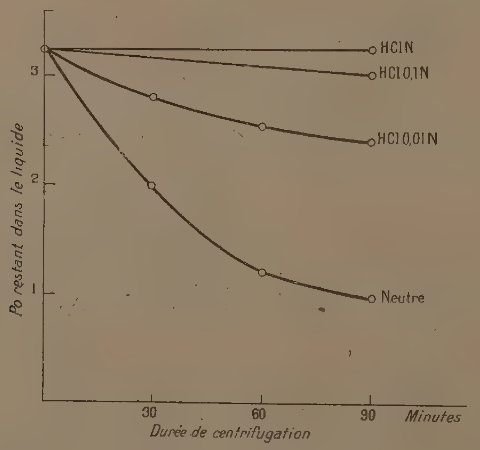
(4) H. Herszfinkiel et H. Jedrzejowski, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 1167.

(5) O. Hahn et O. Werner, *Naturwissenschaften*, **49**, 1929, p. 961.

qui permet d'étudier la précipitation de traces de radioéléments, sans addition d'aucun entraîneur matériel.

Le mode opératoire était le suivant : une solution de Po, d'acidité connue, était centrifugée à 6000 tours par minute, dans un tube en verre. Au bout d'un temps déterminé, on arrêtait la centrifugation, on versait le liquide dans un deuxième tube, et l'on mesurait l'activité du dépôt fixé sur les parois du tube centrifugé (en faisant la correction correspondant aux gouttelettes de liquide qui restent toujours adhérentes aux parois). Puis on continuait pour le tube suivant, et ainsi de suite. Après la dernière centrifugation, on mesurait l'activité de la totalité du liquide restant.

En traitant des solutions d'acidité variable, on constate qu'en milieu chlorhydrique normal, le polonium reste totalement en solution à $\frac{1}{200}$ près. En milieu décinormal, on obtient une très faible précipitation qui devient au contraire importante en milieu centinormal. Enfin, en milieu neutre, le polonium est précipité presque totalement (98 pour 100 en 4 heures et



Courbes de centrifugation de solutions d'acidité variable et d'acidité constante (3,26 U. E. S. de Po en 4^{cm^3}).

demie, pour 23 U. E. S. par centimètre cube), si l'activité est assez forte. Pour les plus faibles activités, le pourcentage décroît, par suite de la solubilisation d'une petite quantité du composé hydrolysé. L'addition d'une trace de chlorure d'ammonium augmente la précipitation. Au contraire, si l'on a effectué la neutralisation dans une solution contenant 50 pour 100 de glycérine, la précipitation est considérablement diminuée. Enfin, en opérant

dans les mêmes conditions (avec 3,26 U. E. S. dans 4^{cm^3}) et en faisant seulement varier l'acidité, on obtient des courbes régulières, qui montrent qu'il s'agit d'un phénomène de précipitation, sous forme colloïdale, d'un produit d'hydrolyse extrêmement insoluble dans l'eau (voir la figure). On constate, d'autre part, que la quantité de Po qui se fixe sur les parois du tube en 3 jours sans centrifugation équivaut à celle qui se fixe en 15 minutes de centrifugation (en milieu centinormal).

Ces résultats sont en parfait accord avec les expériences de O. Hahn et O. Werner sur l'hydrolyse de ThC. Par contre, puisque en milieu chlorhydrique normal, aucune portion appréciable de l'activité n'est centrifugeable, on doit s'attendre à ne pas y trouver de groupements d'atomes par la méthode photographique. Or, si l'on plonge dans une solution suffisamment active de Po une lame de verre recouverte de vaseline, et si ensuite on applique cette lame vaselinée sur une plaque photographique, on observe une multitude de groupements qui se sont fixés sur la vaseline en des points non mouillés par la solution.

Pour savoir si une adsorption par la silice colloïdale peut être la cause du phénomène, nous avons centrifugé des solutions chlorhydriques normales de Po, additionnées de quantités connues d'hydrosol de silice. Le dépôt obtenu par centrifugation n'a pas entraîné de quantités appréciables de Po. Dans la même solution, riche en silice colloïdale, nous avons effectué un dépôt électrolytique sur lame d'argent. La totalité de Po s'est fixée sur la lame très rapidement, ce qui n'aurait pas eu lieu dans le cas d'une adsorption très sélective du Po par la silice.

Conclusion. — On obtient des impressions photographiques de groupements d'atomes de Po avec des solutions chlorhydriques normales suffisamment actives, qui ne donnent aucun précipité par centrifugation. Il nous reste à examiner si ces groupements préexistent dans la solution, ou s'ils se forment au contact de la paroi sur laquelle on les photographie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du mécanisme de la corrosion des duralumins par l'eau de mer.* Note de MM. **E. Herzog** et **G. Chaudron**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les différents points de la surface d'un échantillon de duralumin plongé dans l'eau de mer ou dans une solution de chlorure de sodium fonctionnent comme des électrodes de piles en court circuit. L'oxygène dissous dans le

liquide élimine l'hydrogène qui recouvre les surfaces cathodiques; il s'ensuit que le débit de ces éléments locaux et par conséquent la corrosion du métal dépend de la teneur en oxygène de la liqueur d'attaque ([1]).

On peut donc accélérer les essais de corrosion par addition d'eau oxygénée (méthode de Mylius) ([2]), ou bien encore, comme nous l'avons fait, en saturant sous pression le liquide d'attaque par de l'oxygène. Nous nous sommes proposé de comparer le mécanisme de ces deux méthodes d'essais.

Les éprouvettes immergées dans de l'eau de mer ou dans une solution de chlorure de sodium à 3 pour 100 étaient placées dans une bombe où l'on pouvait obtenir une pression d'oxygène allant jusqu'à 130^{atm}. Dès la pression de 10^{atm}, la corrosion est très rapide et l'on obtient en 24 heures des attaques du même ordre que celles qui demanderaient 5 ou 6 mois dans des conditions normales. Jusqu'aux pressions de l'ordre de 90^{atm}, l'attaque, c'est-à-dire la perte de poids par mètre carré, est sensiblement proportionnelle à la pression; au delà, elle n'augmente plus que très lentement.

Nous indiquerons sur le tableau ci-dessous quelques chiffres à titre d'exemple.

Influence de la pression d'oxygène sur la corrosion du duralumin par une solution de NaCl *à 3 pour* 100.

	Pression en atmosphères.				Conditions de l'expérience.
	30.	60.	90.	120.	
Pertes de poids en gr/m² par 24 heures	54	104	165	164	Immersion horizontale de la plaquette posée sur la tranche.
	20	42	60	70	Immersion verticale de la plaquette.

On peut remarquer le rôle très important que joue la position de l'éprouvette d'essai. On doit en effet prendre des précautions très minutieuses pour toujours placer l'échantillon dans les mêmes conditions si l'on veut obtenir des résultats comparables. C'est qu'en effet, à la corrosion électrochimique par éléments locaux dont nous venons de parler, se superpose une autre attaque électrochimique due à la différence de concentration en oxygène dans les différentes zones de la liqueur d'attaque. Ce phénomène déjà observé par Evans ([3]) à la pression ordinaire se trouve considérablement amplifié si l'on opère sous haute pression.

([1]) X. Waché et G. Chaudron, *Mémoires résumant les travaux de la Commission permanente d'études aéronautiques*, 1926, p. 21.

([2]) F. Mylius, *Z. f. Metallkunde*, 17, 1925, p. 148.

([3]) V. R. Evans, *J. Inst. Met.*, 30, 1923, p. 261.

Nous décrirons à titre d'exemple l'expérience faite sur des plaquettes de 2mm d'épaisseur, 80mm de long et 10mm de large immergées dans des tubes à essais de 15mm de diamètre placés verticalement dans la bombe. La partie supérieure plus oxygénée fonctionnera comme cathode, la liqueur deviendra fortement basique dans la moitié supérieure de l'éprouvette. Contrairement à ce qui se passe avec le fer, la corrosion des duralumins et de l'aluminium se produit surtout sur la zone cathodique.

Dans le cas de l'attaque accélérée à l'eau oxygénée on n'observe pas, bien entendu, cette influence de la position de l'éprouvette. Toutefois, on peut reproduire l'effet Evans en faisant arriver l'eau oxygénée lentement sur une partie de la surface métallique qui fonctionne alors comme cathode.

Nous avons observé que l'addition à la liqueur d'attaque de petites quantités de phosphates ou de borates alcalins, de sels de magnésium, et surtout de sels de manganèse de zinc et de titane diminuait ou même arrêtait complètement l'accélération de la corrosion par les deux méthodes indiquées. Il est donc naturel de penser que les processus chimiques sont identiques et que le dépolarisant actif serait non l'oxygène moléculaire, mais toujours l'eau oxygénée, soit ajoutée directement, soit formée d'une façon transitoire pendant la corrosion. Les produits anticorrosifs indiqués seraient capables de fixer ou de détruire l'eau oxygénée. Cette hypothèse semble bien être vérifiée par la mise en évidence dans les liqueurs d'attaque, sous pression d'une petite quantité d'eau oxygénée (coloration jaune par le sulfate de titane).

Ces observations expliqueraient pourquoi une solution de chlorure de sodium est plus active que l'eau de mer dont l'effet est atténué par la présence de sels de magnésium. De même, les causes de la protection de l'aluminium et de ses alliages par un revêtement discontinu de zinc. Enfin des alliages d'aluminium sont rendus peu attaquables à l'eau de mer par des additions de zinc, de magnésium ou de manganèse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel anhydride dialcoyloxysuccinique.* Note de M. **P. Cordier**, présentée par M. A. Béhal.

Nous avons montré [1] que l'acide anisylidènephényléthylsuccinique (I)

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH - COOH \\ CH^3O - C^6H^4 - CH = C - COOH \end{array}$$
(I)

---

[1] *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 538.

était susceptible de donner, sous l'action de l'anhydride acétique à l'ébullition, outre l'anhydride normal, un autre anhydride, dérivé de l'acide phényléthylanisyloxysuccinique, doué de propriétés très particulières et auquel nous avons attribué la formule (II)

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH - CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad \rangle O \\ CH^3O - C^6H^4 - CH^2 - COH - CO \end{array}$$
(II)

Cette formule met en évidence les caractères bien spéciaux de cette anhydride; à savoir, d'être soluble dans les liqueurs alcalines à la manière des phénols sans ouverture de la chaîne anhydridique et de donner des éthers-oxydes par action des iodures alcooliques sur le dérivé alcalin de l'anhydride.

Du reste les propriétés de cet anhydride se trouvent être en tout point comparables à celles de l'anhydride obtenu par M. J. Bougault à partir de l'acide benzylidènephényléthylsuccinique [1].

I. Poursuivant nos recherches sur les conditions d'obtention de ces curieux anhydrides, nous avons préparé dans ce but l'acide benzylidènebenzylsuccinique (III)

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH = C - COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - CH^2 - C - COOH \end{array}$$
(III)

Cet acide a été obtenu suivant la méthode de Claisen, par condensation, dans l'éther anhydre en présence du sodium, de l'aldéhyde benzoïque avec l'éther méthylique de l'acide benzylsuccinique.

Il se rapproche par certaines propriétés analytiques des acides anisylidènephényléthylsuccinique et benzylidènephényléthylsuccinique; en particulier, son sel ammoniacal est peu soluble et est précipité totalement de ses solutions par une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, propriété qui est avantageuse pour la purification de l'acide.

Il fond à 160°, mais se déshydrate à une température inférieure en donnant l'anhydride correspondant (IV).

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 - CH - CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad \rangle O \\ C^6H^5 - CH = C - CO \end{array}$$
(IV).

Cet anhydride est également obtenu avec facilité par l'action de l'anhy-

(1) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1255.

dride acétique sur l'acide au bain-marie; au bout de 15 minutes la transformation est intégrale. Il fond à 132° et régénère par ébullition avec les solutions alcalines l'acide générateur.

II. Si l'on prolonge la durée d'action de l'anhydride acétique (3 heures à la température de l'ébullition) sur l'acide benzylidènebenzylsuccinique, on obtient un produit tout à fait différent, dont les réactions rappellent celles de l'anhydride (II). Par analogie, nous pouvons le représenter par le schéma (V)

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH^2-CH-CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad\;\; >O \\ C^6H^5-CH^2-COH \quad CO \end{array}$$

(V).

Ce nouvel anhydride cristallise difficilement dans l'alcool faible. Il fond à 55°.

Comme l'anhydride (II) il est soluble dans les liqueurs alcalines sans ouverture de la chaîne anhydridique et précipite à nouveau par acidulation. En présence d'alcali en excès, il y a ouverture de la chaîne et formation du sel de l'acide bibasique, néanmoins l'acidulation régénère l'anhydride et non l'acide bibasique attendu.

Nous avons obtenu, par action de l'iodure de méthyle en tube scellé, un éther méthylique fondant à 56°, régénérant par saponification, au moins partiellement, l'anhydride (V).

Conclusion. — De même que les acides benzylidènephényléthylsuccinique et anisylidènephényléthylsuccinique, l'acide benzylidènebenzylsuccinique subit sous l'influence de l'anhydride acétique une tautomérisation avec formation d'anhydride à fonction alcool tertiaire.

L'acidité de l'oxhydrile se trouve accentuée par le voisinage du groupement anhydridique et manifeste une activité comparable à celle d'un phénol.

La présence simultanée de deux groupements arylés substitués symétriquement dans la molécule succinique semble une condition nécessaire pour assurer la stabilité de l'oxhydrile alcoolique et permet la formation d'anhydride du type étudié.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la pyrogénation du méthane.* Note [1] de MM. **Fr. de Rudder** et **H. Biedermann**, présentée par M. C. Matignon.

Il est déjà anciennement connu que le passage du méthane dans un tube de masse réfractaire chauffé à haute température donne naissance à de faibles quantités d'éthylène, d'acétylène et autres hydrocarbures appartenant à ces deux séries de carbures non saturés. Berthelot avait déjà signalé ce phénomène.

Pour pouvoir déterminer avec certitude les produits de la pyrogénation du méthane et leurs proportions relatives en fonction des variables qui règlent la réaction : température, pression et durée de chauffage (temps pendant lequel le gaz est soumis à l'action de la chaleur) nous avons utilisé uniquement du méthane préparé aussi pur que possible.

Nous avons établi un appareillage permettant la pyrogénation régulière de ce méthane dans tous les intervalles de températures de 900 à 1500° C. sous des pressions variant de 20^{mm} à 760^{mm} de Hg et avec des vitesses de passage extrêmement variées tout en ayant un contrôle complet et permanent des quantités et natures des gaz de départ et gaz pyrogénés.

Enfin, nous avons utilisé une méthode d'analyse rigoureuse permettant d'affirmer la présence et de doser au maximum d'exactitude dans leurs mélanges les gaz que nous allions rencontrer dans nos travaux : CH^4, H^2, C^2H^2, C^2H^4, CO, CO^2, O^2 et N^2.

Avec ces éléments soigneusement étudiés et mis au point, et par une suite d'expériences méthodiques, nous avons pu établir d'une façon certaine et précise toutes les conditions de la pyrogénation du méthane entre 900 et 1500° C. Le tableau ci-après donne les résultats de quelques-unes de nos expériences, résultats que nous pouvons condenser dans les conclusions suivantes :

1° Au-dessous de 1000° C., il n'y a aucune décomposition intéressante, au point de vue pratique.

2° La dissociation du méthane en éthylène passe par un maximum situé à 1200° C. sous 100^{mm} de Hg et ce maximum est de 4 pour 100 dans le gaz final.

3° La dissociation du méthane en acétylène croît assez rapidement avec la température; à 1500° C. sous 40^{mm} de Hg elle atteint 15 pour 100 dans le gaz final, soit 58 pour 100 de la théorie.

4° Les conditions à réaliser pour obtenir un bon rendement dans la transformation

---

[1] Séance du 12 mai 1930.

du méthane en acétylène sont : *une température*, *une pression* et *une vitesse de passage* convenablement choisies. *La température semble être le facteur le plus important.*

5° Pour chaque température il existe un intervalle de durée de chauffage pour lequel le pourcentage en acétylène obtenu est maximum et ces limites deviennent très rapidement de plus en plus étroites à mesure que la température s'élève :

TABLEAU I.

Température.	Volume du tube.	Débit *l/h.*	Durée de chauffage.	Pression.	Analyse du gaz pyrogéné.				Méthane transformé		Méthane non décomposé.
					CH^4.	H^2.	C^2H^2.	C^2H^4.	en charbon.	en °/₀ C^2H^2.	
°	cm³		sec	mm							
900...	206	9,6	75	760	84,8	8,9	0,2	1,6	3,0	4,0	93,0
1000...	28,8	13,5	0,7	87	–	3,8	–	0,2	3,5	0,5	96,0
1000...	206	150	4,9	760	83,4	14,0	0,5	1,7	5,0	4,0	91,0
1000...	34,7	79	15,8	760	42,1	55,1	–	1,8	36,0	5,0	59,0
1000...	28,8	1,8	58	760	34,7	64,0	–	0,9	46,0	2,0	52,0
1200...	28,8	20,2	0,36	53	–	6,55	–	0,9	2,5	2,5	95,0
1200...	28,8	13,7	0,8	81	–	13,0	–	2,2	4,5	4,5	91,0
1200...	28,8	7,1	2,0	105	–	29,0	2,3	3,4	9,0	14,0	77,0
1300...	5,02	67	0,05	151	64,4	27,4	2,7	1,7	9,0	11,0	80,0
1300...	5,02	19,3	0,14	118	33,6	57,1	6,0	0,9	28,5	21,0	50,5
1300...	5,02	6,55	0,51	142	13,8	76,1	6,6	0,6	49,0	26,0	25,0
1400...	5,02	74,0	0,043	134	17,8	73,6	5,6	0,1	48,0	20,0	32,0
1400...	5,02	18,2	0,1	82	21,7	55,9	11,0	1,5	17,5	44,0	38,5
1400...	5,02	6,2	0,13	34	21,9	63,5	10,6	0,9	25,0	38,0	37,0
1500...	0,38	17,7	0,007	60	52,7	34,2	6,7	3,3	4,5	26,0	70,6
1500...	0,38	6,0	0,013	44	21,5	59,4	14,85	1,3	10,5	52,5	37,0
1500...	1,25	2,2	0,2	73	2,2	30,6	14,4	–	37,0	58,2	4,54

TABLEAU II.

°	
1000	4 à 15 secondes.
1200	1 à 2 »
1300	$\frac{1}{7}$ à $\frac{1}{2}$ »
1400	$\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{7}$ »
1500	$\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{5}$ »

6° Ces limites de durée de chauffage correspondent à des pourcentages bien plus élevés en méthane non dissocié dans le gaz pyrogéné vers la limite inférieure que vers la limite supérieure, ce qui montre nettement que la vitesse de dissociation du méthane croît plus rapidement avec la température que celle de l'acétylène. Raison pour laquelle précisément il est possible de préparer l'acétylène à partir du méthane avec des rendements intéressants.

7° La dissociation en acétylène s'accompagne toujours de la destruction d'une quantité plus ou moins notable de méthane en carbone et hydrogène.

8° La réaction n'est aucunement sensible à l'action spécifique de catalyseurs très divers, HCl, Th, SiO^2, Ni.

9° La vitesse de la dissociation croît quand la surface de la chambre de réaction augmente par rapport au volume, toutes autres conditions étant égales, ce qui équivaut à dire : quand la vitesse d'échauffement du gaz augmente.

10° La présence dans le méthane initial de gaz étrangers agissant comme diluants inertes n'influe pas pratiquement sur le rendement en acétylène calculé sur le méthane existant au départ, même à haute concentration.

Confrontés avec les prévisions de la thermodynamique, nos résultats montrent un accord parfait [1].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration des molécules dans l'espace. Absorption dans l'ultraviolet des groupes* CH^3 *et* CH^2. Note [2] de Mme **Ramart-Lucas**, Mlle **Biquard** et M. **Grunfeldt**, présentée par M. M. Delépine.

L'absorption des radiations ultraviolettes par un composé organique dépend de la présence dans ce composé de certains groupements d'atomes ou chromophores (et de leur distance respective s'ils sont susceptibles d'une action mutuelle) [3].

On peut donc espérer établir des relations entre la structure des combinaisons organiques et leur absorption dans l'ultraviolet si l'on connaît l'influence exercée dans cette région du spectre par chaque chromophore.

Il est important de connaître tout d'abord l'influence des groupes CH^3 et CH^2 puisqu'ils font essentiellement partie des composés organiques.

On aurait pu prévoir que cette influence devait être très faible, sinon nulle, dans la région $\lambda > 2200$ Å pour les raisons suivantes :

1° Les carbures saturés C^nH^{2n+2} ne possèdent aucune bande d'absorption dans cette région (ils servent d'ailleurs de solvants pour la mesure des coefficients d'absorption).

2° On a constaté que le coefficient d'absorption des éthers $R.COO.C^nH^{2n+1}$ est le même quel que soit n.

Il était pourtant nécessaire de vérifier expérimentalement que les groupes

---

[1] Les détails des expériences seront donnés dans un Mémoire détaillé, publié dans un autre recueil.

[2] Séance du 12 mai 1930.

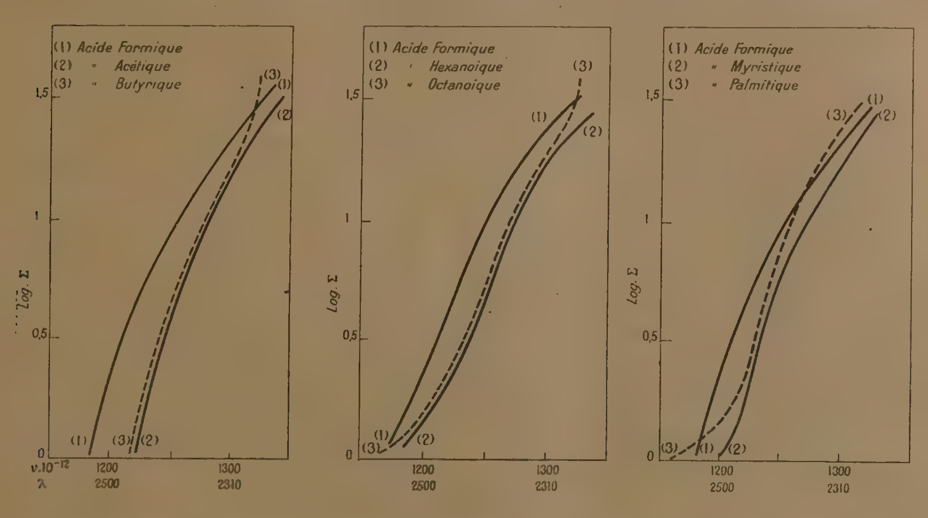
[3] Mme Ramart-Lucas et F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 492.

CH^3 et CH^2 n'avaient qu'une influence négligeable vis-à-vis de celle des chromophores qui possèdent des bandes d'absorption pour des radiations > 2200 Å. Il suffisait pour cela de mesurer des séries homologues de composés à chaîne normale, ne possédant qu'une fonction, et de constater que la courbe d'absorption de ces composés n'est pas déplacée à mesure que l'on monte dans la série.

Nous avons commencé cette étude en mesurant l'absorption des monoacides gras à chaîne normale : acides formique, acétique, butyrique, hexanoïque, octanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique. Nous avons constaté :

1° Que l'acide formique est de tous ces acides celui qui possède sa courbe d'absorption le plus près du visible ;

2° Que le coefficient d'absorption des acides homologues supérieurs est



sensiblement le même pour des longueurs d'onde comprises entre 2555 et 2200 Å.

Nous donnons ici les courbes d'absorption de la plupart des acides étudiés. Sur chacun des graphiques, nous avons inscrit la courbe de l'acide formique comme repère. L'absorption a été mesurée dans de l'alcool à 95° (les acides homologues de l'acide butyrique étant trop peu solubles dans H^2O).

Nous avons vérifié que, en solution aqueuse, les acides acétique et butyrique ont sensiblement même coefficient d'absorption dans cette région du spectre.

En résumé, les monoacides saturés $C^n H^{2n+1} CO^2H$ *à chaîne normale possèdent (en solution alcoolique) pour les radiations ultraviolettes (comprises entre* 2500 *et* 2200 Å) *sensiblement le même coefficient d'absorption quel que soit n. Par suite, bien que le contraire paraisse généralement admis, les groupements* CH^3 *et* CH^2 *ne peuvent être considérés comme des chromophores dans cette région du spectre.*

Pour atteindre ce résultat, il nous a fallu apporter le plus grand soin à débarrasser les acides fournis par le commerce d'impuretés absorbantes. La difficulté a été telle pour certains d'entre eux que nous avons dû en faire la synthèse (acide butyrique, hexanoïque, octanoïque).

CHIMIE TINCTORIALE. — *Influence des substitutions sur la nuance des dérivés sulfonés de stilbène.* Note de MM. **A. Wahl** et **Jonica**, présentée par M. C. Matignon.

L'un de nous a décrit en 1903 l'acide nitroaminostilbène disulfonique qui s'obtient aisément, sous la forme de son sel monosodique, cristallisé, quand on soumet le dinitrostilbène disulfonate de sodium à la réduction partielle par le sulfure de sodium (¹).

Le dérivé nitroaminé se dissout dans l'eau avec une coloration orangé et cette solution teint la laine à la manière des colorants acides en orangé assez vif. Au contraire l'acide dinitrostilbène disulfonique se fixe sur la laine en la colorant en jaune verdâtre très pâle. Cette grande différence nous a engagés à rechercher l'influence exercée sur la nuance quand on substitue au groupe aminé d'autres éléments ou groupes d'éléments.

Nous avons préparé les composés, répondant à la formule générale dissymétrique

$$NO^2\langle C_6H_3 \rangle CH = CH \langle C_6H_3 \rangle X \quad (\text{chaque noyau portant } SO^3H)$$

dans laquelle X représente Cl, Br; I, CN; OH; OCH^3, H, NH(COH), $NH(COCH^3)$ NH.

Aucun de ces dérivés n'était connu; nous les avons obtenus en soumettant le diazoïque de l'acide nitroaminodisulfonique à la réaction classique de Sandmeyer-Gattermann dans le cas des composés halogénés et hydroxylé;

(¹) A. Wahl, *Bull. Soc. chim.*, 29, 1903, p. 345.

quant aux composés acylés, ils ont été préparés respectivement par formylation en présence de formiate de sodium sec, par l'anhydride acétique en milieu aqueux et par la benzoylation suivant Schollen-Baumann. Les acides ou les sels qu'il fut possible d'isoler sous forme cristallisée ont été analysés. Le remplacement de NH^2 par les halogènes et par l'hydroxyle fait virer la nuance de l'orangé vers le jaune. La nuance des dérivés halogénés devient plus orangée quand on remplace Cl par Br ou I : ce fait est d'ailleurs conforme à ce que l'on connaît dans le cas des éosines et des érythrosines. L'acylation de NH^2 fournit des produits qui teignent la laine en jaune verdâtre très pur et solide à la lumière. La nuance des dérivés acétylé et benzoylé est comparable à celle de la tartrazine mais leur pouvoir colorant n'est environ que moitié de celui de ce dernier colorant.

Afin d'étudier les colorants azoïques se rattachant aux composés précédents nous avons réduit le groupe nitré, ce qui nous a fourni les acides aminés substitués de la formule générale

$$NH^2\langle\ \ \rangle CH = CH\langle\ \ \rangle X.$$
$$\quad SO^3H \qquad\qquad SO^3H$$

On ne connaissait jusqu'ici aucun composé de cette série; ils seront décrits dans un autre Recueil. La diazotation et la copulation avec le β-naphtol d'une part, et avec le sel R d'autre part, a donné des colorants. L'un de nous a déjà signalé que, contrairement aux colorants azoïques préparés au départ de l'acide diaminostilbène disulfonique qui teignent le coton, ceux qui se rattachent à l'acide nitroaminé ne présentent aucune affinité pour cette fibre. Ils teignent la laine en bain acide. Ceux qui résultent de la copulation avec le β-naphtol sont rouges tandis que ceux du sel R sont plus violacés; mais, dans les deux cas, la nuance n'est que faiblement affectée par la nature des substitutions.

Ainsi que l'un de nous l'a montré, en collaboration avec Green [1], la liaison stilbénique peut être facilement rompue par les oxydants; en particulier, le permanganate de potassium transforme presque quantitativement l'acide dinitrostilbènedisulfonique en acide *p*-nitrobenzaldéhyde-orthosulfonique

$$NO^2\langle\ \ \rangle CH = CH\langle\ \ \rangle NO^2 + O^2 \rightleftharpoons 2\left| NO^2\langle\ \ \rangle CHO \right|.$$
$$\quad SO^3H \qquad\qquad SO^3H \qquad\qquad\qquad\qquad SO^3H$$

[1] Green et Wahl., *Berichte der d. Chem. G.*, 30, 1897, p. 3100.

On connaît l'importance des acides benzaldéhyde-orthosulfoniques pour la fabrication des colorants du triphénylméthane solides aux alcalis depuis que Suais et Bandmeyer ont démontré que cette solidité tient à la présence du groupe sulfo en ortho. Mais on connaît moins bien les modifications qu'apportent dans la nuance les substitutions en para dans le noyau de l'aldéhyde. Pour faire cette étude nous avons dû préparer d'abord les dérivés stilbéniques symétriques

$$X\langle\text{C}_6\text{H}_3\rangle\text{CH}=\text{CH}\langle\text{C}_6\text{H}_3\rangle X \quad (\text{chaque noyau portant } SO^3H)$$

en soumettant l'acide diaminé correspondant à la réaction de Sandmeyer-Gattermann. Quelques-uns de ces composés avaient déjà été mentionnés dans les brevets mais n'avaient pas fait l'objet de travaux scientifiques. Nous en avons préparé des sels cristallisés qui ont été analysés.

Enfin l'oxydation permanganique a fourni les acides benzaldéhyde-orthosulfoniques, possédant un élément ou un groupe d'éléments para.

Certaines de ces aldéhydes sont également mentionnées dans les brevets, nous les avons analysées ainsi qu'un assez grand nombre de leurs dérivés caractéristiques; semicarbazones, hydrazones, phényl et *p*-nitrophénylhydrazones.

Ces diverses aldéhydes ont été condensées avec la diméthylaniline et les acides leucosulfoniques ont été transformés en colorants du triphénylméthane par oxydation par PbO^2.

Au point de vue de la nuance, le colorant dérivé de la *p*-nitrobenzaldéhyde orthosulfonée a donné à la teinture des nuances bleu vert assez ternes; la substitution du groupe nitré par Cl, Br, CN fait virer la nuance au bleu verdâtre plus pur. Quant aux dérivés formyl et acétylparaaminés, ils fournissent des nuances franchement bleues.

LITHOLOGIE. — *Les causes de la différenciation des charbons.* Note [1] de M. **A. Duparque**, transmise par M. Ch. Barrois.

J'ai démontré antérieurement [2] que c'est la nature des dépôts initiaux qui a déterminé la formation de *Gayets* (Cannel-Coals et Bogheads) et de

---

(1) Séance du 12 mai 1930.

(2) *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 475; *Annales Soc. géol. Nord*, **51**, 1926, p. 403.

houilles à hautes teneurs en matières volatiles (houille de Cutine, M. V. $>$ 26 pour 100) dans la partie sud, et de *houilles à teneurs moyennes ou faibles en M. V.* (houille ligno-cellulosiques M. V. $<$ 26 pour 100) dans la région nord du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais. Si l'on met à part le cas spécial des Bogheads ou charbons d'algues, les dépôts initiaux qui ont donné naissance aux Cannel-Coals et aux différents types de houille étaient de deux types bien distincts, puisque certaines de ces roches sont aujourd'hui caractérisées par des débris végétaux cutinisés (spores, cuticules), tandis que les autres ne renferment, comme éléments organisés, que des menus fragments de tissus lignifiés (bois, sclérenchyme).

Cette différenciation des dépôts primordiaux, dont les compositions chimiques devaient être sensiblement constantes dans chaque cas, explique bien la formation simultanée des deux grandes classes de charbon, mais se révèle impuissante à rendre compte de la formation non moins simultanée des types secondaires de houille que l'on peut distinguer dans chacune de ces classes. *La différenciation dans chaque classe des types secondaires de houille ne peut donc être que la résultante d'actions postérieures au dépôt.*

Des différentes catégories d'actions secondaires [1], *seules des variations dans les conditions de dépôt* semblent avoir pu modifier diversement les deux types d'accumulations végétales.

Or, si l'on admet, comme je l'ai fait antérieurement, que les houilles ligno-cellulosiques, les houilles de Cutine et les Cannel-Caols représentent des types de dépôt de plus en plus profonds ou d'eaux de plus en plus calmes et que l'une des rives de la lagune houillère se trouvait au nord du gisement actuel, la théorie de Stevenson explique de façon satisfaisante tous les phénomènes observés dans le bassin houiller du Nord.

En effet, dans ces conditions *l'épaisseur de la lame d'eau* recouvrant les différents dépôts végétaux *augmentait du Nord vers le Sud*, de sorte que les parties les plus septentrionales des dépôts ligno-cellulosiques étaient recouvertes par une lame d'eau relativement mince et se trouvaient placées dans un milieu contenant toujours de l'oxygène en proportions assez élevées. Dans un tel milieu les réactions chimiques ou biochimiques provoquaient la formation en grandes quantités, aux dépens de l'amas organique, de méthane (CH^4) et de gaz carbonique (CO^2), et les accumulations végétales perdaient rapidement une notable proportion de leur carbone susceptible

---

(1) A. Duparque, *Ann. Soc. géol. Nord*, 52, 1927, p. 212 et 225; *Bull. Soc. géol. France*, 4e série, **28**, 1928, p. 455.

de donner facilement des combinaisons volatiles. Les quantités d'oxygène étant toutefois trop faibles pour permettre la destruction totale, il restait finalement des résidus fortement enrichis en carbone fixe à partir desquels se sont différenciées les *houilles anthraciteuses* (houilles ligno-cellulosiques gélifiées, M. V. < 18 pour 100). Au contraire les dépôts ligno-cellulosiques situés plus au Sud que les précédents, recouverts par des lames d'eau plus épaisses, ont évolué en milieu moins oxygéné, et ayant subi un amaigrissement moindre ont pu donner naissance aux *houilles à coke* (houilles ligno-cellulosiques, 18 < M. V. < 26 pour 100).

Les dépôts de spores et de cuticules s'accumulaient généralement dans des zones assez profondes où les variations d'épaisseur de la lame d'eau suffisaient, néanmoins, pour réaliser des milieux plus ou moins oxygénés où ils ont subi des amaigrissements différents qui ont permis la formation, à partir de masses végétales primitivement identiques, des *houilles grasses maréchales* (26 < M. V. < 32 pour 100), des *houilles grasses à gaz* (32 < M. V. < 40 pour 100) et des *houilles sèches à longues flammes* (40 < M. V. < 45 pour 100) qui sont toutes des charbons de spores ou de cuticules, mais occupent dans le gisement des zones de plus en plus méridionales.

Là où la lame d'eau était encore plus épaisse et où les dépôts étaient moins importants, par suite de l'éloignement du rivage, en milieu privé d'oxygène l'amaigrissement était presque nul, et les résidus très riches en matières volatiles donnaient naissance aux *Cannel-Coals* (40 < M. V < 60 pour 100).

Enfin, plus au large encore, là où n'arrivaient plus les débris végétaux terrigènes, s'accumulaient sur les fonds, en eaux profondes totalement privées d'oxygène, les dépouilles d'un plancton riche en algues gélosiques et huileuses; dépôts très riches en matières volatiles qui ont donné naissance aux *Bogheads* ou *charbons d'algues* (55 < M. V. < 66 pour 100).

En règle générale, l'amaigrissement des dépôts riches en cutine a été assez faible pour que le produit final contienne encore plus de 26 pour 100 de M. V. Dans certaines circonstances, assez rares dans notre bassin houiller [1], cet amaigrissement a été suffisant pour aboutir à la formation de houilles anthraciteuses.

Enfin, il convient de remarquer que la tranquillité de l'eau influençait

---

[1] Je n'ai rencontré jusqu'ici qu'un seul exemple de houille anthraciteuse contenant des spores. Cette houille provient de la concession de Bruay.

également les conditions de dépôt, une lame d'eau très calme pouvant jouer le même rôle qu'une lame d'eau beaucoup plus épaisse, mais agitée et par conséquent aérée.

En résumé, la différenciation des roches combustibles a été déterminée très tôt, peu de temps après leur formation, *par le jeu de conditions de dépôt variées* agissant *sur des accumulations végétales de natures différentes*. Les variations graduelles de ces conditions de dépôt dans une direction donnée expliquent l'amaigrissement progressif des veines de houille, du Nord de la France, du Sud vers le Nord (1) et la localisation des lits de gayets (Cannel Coals et Bogheads) dans le sud du gisement.

GÉOLOGIE. — *Sur le Crétacé du littoral gabonais.*
Note (2) de M. **Jean Lombard**, présentée par M. L. Cayeux.

Ayant pu rassembler une certaine quantité de fossiles récoltés en divers points du littoral du Gabon, notamment par MM. V. Babet, A. Chevalier, V. Lebedeff, G. Le Testu et par moi-même, je les ai étudiés et me suis efforcé d'en tirer quelques conclusions relatives à l'âge et à la disposition stratigraphique des terrains crétacés qui affleurent dans la région intéressée.

Voici la liste des gisements, cités du Nord au Sud, et les principaux fossiles qu'ils ont livrés :

1. Sibanga :

Pseudotissotia (*Choffaticeras*) *Pavillieri* Perv., *Fagesia* sp., *Pseudotissotia Gabonensis* n. sp., *Lima* cf. *consobrina* d'Orb., *Pholadomya Pedernalis* Rœm.

2. Libreville :

Pseudotissotia sp., *Inoceramus labiatus* Schott., *Lima Grenieri* Coq.

De ce même gisement, F. Kossmatt (3) a déterminé un certain nombre de Lamellibranches d'âge turonien.

Les deux gisements précités sont incontestablement turoniens.

3. Bordure Est de la lagune de Fernan Vaz : *Mortoniceras texanum* Roem., *Inoceramus regularis* d'Orb.

Indiquent vraisemblablement le Santonien.

4. Pointe Milango (Sette-Cama) : *Peroniceras Dravidicum* Koss., *Gau-*

(1) Ch. Barrois, *Ann. Soc. géol. Nord*, 39, 1910, p. 49. — P. Gény, *Ann. Soc. géol. Nord*, 40, 1911, p. 147.

(2) Séance du 12 mai 1930.

(3) Fr. Kossmatt, *Ueber einige Kreideversteinerungen vom Gabun* (*Sitz. der K. K. Akad. der Wiss. in Wien*, 102, 1893, p. 575-590).

thiericeras Margae Schült., *Gauthiericeras Roquei* Peron., *Barroisiceras Haberfellneri* von Hauer., *Ostrea* cf. *Boucheroni* Coq.

Ce gisement doit être rapporté au Coniacien.

5. Falaise de Pointe Noire : *Plicatula Ferryi* Coq [1], *Inoceramus* cf. *inconstans* Woods [1], *Lima Itieriana* Pictet et Roux [1], *Otostoma* cf. *rugosum* [1].

J'ai déterminé antérieurement la présence possible du Paléocène au sommet de cette falaise [2].

Les fossiles précités montrent que l'on se trouve en présence de plusieurs étages : Cénomanien (?), Turonien et Sénonien.

6. La Fausse Pointe Noire (10^{km} sud de Pointe Noire) : *Alectryonia* cf. *semi-plana* Sow., *Alectryonia Aucapitainei* Coq., *Plicatula hirsuta* Coq., *Trigono-arca* cf. *Maresi* Coq., *Cyprimeria* cf. *Oldhamiana* Stol.

Cette faune indique du Sénonien moyen ou, plus probablement, supérieur.

L'ensemble de ces gisements confirme les affinités mésogéennes connues de la faune crétacée de cette partie australe du littoral atlantique. Les Ammonites appartiennent aux groupes signalés du Cameroun; elles diffèrent des espèces crétacées de l'Angola (où peu de Céphalopodes ont été trouvés dans le Sénonien).

Sur le rivage de l'Océan, nous trouvons donc, du Nord au Sud : le Turonien, le Coniacien, et des niveaux de plus en plus élevés du Sénonien. Il est intéressant de rappeler alors la présence de Paléocène bien daté, recouvrant une faune de passage du Crétacé au Tertiaire, plus au Sud encore, à Landana [3].

A partir de Libreville et vers le Nord, on connaît le Cénomanien et l'Albien aux îles Elobi et dans la baie de Corisco [4], et le Crétacé supérieur en divers points de la Guinée espagnole [5].

---

[1] Déterminations de V. Babet.

[2] JEAN LOMBARD, *Description de deux dents de* Lamnidæ *provenant de la falaise de Pointe Noire* (*C. R. S. Soc. Géol. de France*, 4e série, 28, XVII, 1928, p. 283).

[3] VINCENT, DOLLO, LERICHE, *La faune paléocène de Landana* (*Ann. du Musée du Congo belge*, 3e série, 1, I, 1913).

[4] L. SZAJNOCHA, *Zur Kenntniss der Mittelcretacischen Cephalopoden Fauna auf den Inseln Elobi, W. Afrika* (*Denksch. d. K.K. Akad. d. Wissensch. in Wien*, 59, 1885, p. 231-238).

[5] WILHELM WEILER, *Die Fischresten aus den bituminösen Schiefern von Ibando, bei Bata* (Spanisch Guinea) (*Paläontologische Zeitschrift*, 5, 1923, Berlin, p. 148-160).

C'est, apparemment, la succession inverse de celle que nous venons de décrire. D'où résulte la probabilité d'un très large anticlinal, dont l'axe passerait par les îles Elobi, en direction perpendiculaire au littoral.

En outre, la disposition des affleurements au Gabon et la coupe relevée dans la falaise de Pointe Noire conduisent à envisager un autre anticlinal, orienté grossièrement comme le précédent, et dont l'axe passerait par cette dernière localité.

Les observations de V. Lebedeff montrent un certain nombre de complications qui prennent place dans les données schématiques ci-dessus. Elles concordent avec les observations sommaires que j'ai présentées il y a deux ans (1).

Les affleurements tertiaires posent des problèmes que nous ne pouvons pas résoudre dans l'état actuel des connaissances. L'Éocène est probablement en continuité stratigraphique à Landana, transgressif en d'autres points comme au Cameroun.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelles expériences sur la précipitation des matières azotées des sérums en présence de formol.* Note de MM. **Marcel Mascré** et **Maurice Herbain**, présentée par M. Béhal.

Nous avons montré (2) comment la présence de formol modifie la précipitation des matières azotées des sérums par l'acide trichloracétique. Nous étudions ici l'influence de ce réactif sur leur précipitation par le sulfate de soude, le sulfate de magnésie, l'acétone, l'alcool.

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-après. Les techniques de précipitation ont été les suivantes :

A. *Acide trichloracétique.* — Le sérum est additionné de son volume de la solution d'acide trichloracétique à 20 pour 100.

B. *Sulfate de soude.* — Suivant la technique de Howe, on mêle 1^{cm^3} de sérum à 30^{cm^3} de solution de sulfate de soude à 22,2 pour 100, en opérant à 37°. On fait la

(1) Jean Lombard, *Indices d'une transgression marine récente dans la région de Pointe Noire* (*C. R. S. Soc. Géol. France*, 4e série, **28**, x, 1928, p. 156).

(2) M. Mascré et M. Herbain, *Influence du formol sur la précipitation des matières azotées des sérums par l'acide trichloracétique* (*Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 876).

même expérience avec la solution saline de même titre renfermant 10 pour 100 de formol neutralisé (solution à 38 pour 100).

C. *Sulfate de magnésie.* — On mêle 10$^{cm^3}$ de sérum et 15$^{cm^3}$ d'eau distillée, on complète au volume de 150$^{cm^3}$ par une solution saturée de sulfate de magnésie. Dans l'expérience parallèle, on remplace l'eau distillée par le même volume de formol.

D. *Acétone.* — Dans un mélange de 10$^{cm^3}$ de sérum et de 10$^{cm^3}$ d'eau distillée, on verse peu à peu, en agitant, 60$^{cm^3}$ d'acétone, en opérant à 0°. La même expérience est faite avec le mélange de 10$^{cm^3}$ de sérum et 10$^{cm^3}$ de formol.

E. *Alcool.* — On mêle 5$^{cm^3}$ de sérum et 5$^{cm^3}$ d'eau distillée (ou de formol); on fait tomber ce mélange, goutte à goutte, en agitant, dans 70$^{cm^3}$ d'alcool à 96°, on porte à l'ébullition et, après refroidissement, on amène à 100$^{cm^3}$.

Dans tous les cas, on filtre et l'on dose, dans une partie aliquote du filtrat, l'azote restant, après minéralisation, comme nous l'avons indiqué dans notre travail précédent.

N *restant* (en milligrammes) *par litre de sérum après précipitation par :*

		Acide trichlor-acétique.	Sulfate de soude.	Sulfate de magnésie.	Acétone.	Alcool.
I. S. de cheval	sans formol.....	–	4340	–	–	–
	avec formol......	–	542	–	–	–
II. S. de génisse	sans formol.....	364	4120	–	–	–
	avec formol......	–	477	–	–	–
III. S. de cheval	sans formol.....	291	–	5187	–	–
	avec formol......	–	–	630	–	–
IV. S. de cheval	sans formol.....	280	–	4850	–	–
	avec formol.....	–	–	590	–	–
V. S. de cheval	sans formol.....	291	–	–	448	–
	avec formol.....	–	–	–	380	–
VI. S. de taureau	sans formol.....	–	–	–	515	–
	avec formol.....	–	–	–	291	–
VII. S. de taureau	sans formol.....	–	–	–	–	434
	avec formol.....	–	–	–	–	430
VIII. S. de génisse	sans formol.....	–	–	–	–	490
	avec formol.....	–	–	–	–	495

Conclusions. — 1. Le sulfate de soude ou le sulfate de magnésie, employés seuls, ne précipitent que la globuline. En présence de formol, la plus grande partie de la sérine est entraînée et les chiffres d'azote restant se rapprochent considérablement de ceux que donne la précipitation trichloracétique.

2. En présence de formol, la précipitation des matières protéiques du sérum par l'acétone est aussi plus complète; la proportion d'azote restant est

diminuée de 15 pour 100 dans l'expérience V, de 43 pour 100 dans l'expérience VI.

3. Par contre, du moins dans les conditions où nous nous sommes placés, la précipitation des matières protéiques par l'alcool, à l'ébullition, n'est pas influencée par le formol.

4. Dans notre Note précédente, nous admettions que, en présence de formol, l'acide trichloracétique précipite, avec les albumines vraies du sérum, une fraction des composés azotés intermédiaires entre celles-ci et les acides aminés. Des expériences, faites sur des mélanges de sérums et de solutions de peptones et qui seront exposées dans un autre Mémoire, semblent bien confirmer cette hypothèse.

MÉDECINE. — *Sur la tension artérielle et sa mesure par la méthode pulsatoire.* Note [1] de M. **Henri-Jean Frossard**, présentée par M. d'Arsonval.

J'ai tenté d'atténuer et d'expliquer les divergences qui existent entre les diverses méthodes de mesure de la tension artérielle.

Définissons d'abord chaque partie du dispositif :

1° *Le brassard* compresseur donne des résultats qui varient, comme on le sait, avec la dimension de la poche élastique et son application. En réalité cela tient à que le manomètre enregistre ce qui se passe dans la poche et non dans le membre comprimé. Or la pression totale, enregistrée habituellement, est la résultante de deux pressions : 1° une première, essentielle, et *normale* au segment considéré; 2° une deuxième, *tangentielle* et nuisible.

Nous l'avons annulée dans notre pulsomètre en armant la poche, en la rendant inextensible sur son pourtour. Nous adoptons la poche habituelle de $12^{cm} \times 16^{cm}$.

2° *Le stéthoscope.* — Nous employons notre stéthoscope astatique biauriculaire, membrane de 10^{cm^2} à pression constante [2].

3° *Le manomètre.* — C'est un appareil métallique sensible à 1^{mm} de mercure, et aussi exact que possible. Il peut être remplacé avantageusement au laboratoire par notre manomètre différentiel, les connexions sont réduites au minimum.

4° *L'opérateur* dont l'acuité auditive est supposée normale.

Tout étant ainsi défini, nous prenons la tension artérielle de la manière

---

(1) Séance du 5 mai 1930.

(2) Henri-Jean Frossard, *Traité de l'auscultation médio-immédiate* (Phonothérapie éd., 86, rue de Varenne, Paris).

suivante. Nous partons de zéro et nous comprimons peu à peu de l'air dans le brassard, nous notons :

1° Une première pression pour laquelle l'aiguille commence à battre, soit 5^{cm} ;

2° Une seconde pour laquelle nous entendons le sang passer, soit 7^{cm} ;

3° Une troisième où le bruit cesse, soit 13^{cm}, et

4° Une dernière où l'aiguille cesse de battre, 15^{cm} par exemple.

La contre-épreuve a lieu en revenant au zéro.

Nous avons ainsi deux maxima et deux minima (pulsatoires et auscultatoires) et, à chaque pulsation cardiaque, l'expression de l'indice pulsatoire en millimètres de mercure : il est au maximum de 3^{mm} Hg chez ce patient.

Quant à l'écart entre les maxima et les minima tout se passe comme si les artères étant plus ou moins dilatables, l'endartère était susceptible de se coller une fois aplatie sous la pression du brassard. On comprend que les impulsions cardiaques puissent dilater l'artère *en amont* et la faire battre bien avant qu'elle ne s'ouvre assez pour produire le capsulisme [1] indispensable à la formation d'un son audible tout en influençant l'aiguille qui enregistre les impulsions (et de fait certains patients sentent le sang passer avant que le bruit soit perçu), puis, une fois le capsulisme presque effacé, battre encore en donnant des oscillations de l'aiguille sans bruit audible. Nous sommes dans le domaine des infra-sons et des ultra-sons, sans compter le résultat des dysacousies de l'opérateur. En fait les grands écarts ont été constatés surtout sur les personnes dont le système circulatoire est fragile et la santé précaire. Une femme de 79 ans, malade depuis plus de 50 ans, a un écart de 5^{cm} entre les deux maxima ; une autre de 85 ans, très alerte encore, un écart de 1^{cm} seulement.

Les méthodes oscillométriques et auscultatoires convergent ainsi dans la méthode pulsatoire qui semble, en considérant le maximum pulsatoire, donner la valeur du coup de bélier cardiaque susceptible de faire sauter l'artère. L'écart des deux maxima indiquerait la valeur de la dilatabilité artérielle et de l'état de l'endartère, précurseur des thromboses.

A 15^h50^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17^h30^m.

E. P.

---

[1] HENRI-JEAN-FROSSARD, *La Science et l'Art de la Voix*, p. 59 (Les Presses Universitaires de France, 49, boulevard Saint-Michel, Paris).